

AKAD
EMIE
X
Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

OCT 4 - 1933

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

62. Band, 5./6. Heft

(Mit 3 Textfiguren)

(Ausgegeben im August 1933)



Leipzig 1933

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

Dischendorfer O., Über die Kondensation von Benzoin und Resorzin. (Mit 1 Textfigur.) . . .	Seite 263
Kailan A. und Friedmann N. H., Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure II	284
Schmid L. und Haschek L., Der gelbe Dahlienfarbstoff	317
Asinger F. und Lock G., Über den Einfluß von Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid	323
Asinger F. und Lock G., Über den 3,5-Dichlor-benzaldehyd	344
Hölzl F., Brell W. und Schinko G., Hexazyankobaltisäure und n-Propylalkohol. (Mit 2 Textfiguren)	349
Koller G. und Pfeiffer G., Über Enzyme der Flechten und über die Konstitution der Umbilikarsäure	359
Brunner K. und Mitarbeiter, Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen	373
Autorenregister	405
Sachregister	413
Formelregister	438

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Skrabal A. und Zahorka A., Zur Hydrolysegeschwindigkeit der einfachen Äther.
 Skrabal A., Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit als Temperaturfunktion.
 Weiß R. und Bloch K., Über die Reaktionen des n-Phenyl-bis-(phenylglyoxals) und die Retrobrenzilsäureumlagerung. Die Darstellung des 2,3-Diphenyl-1,4-dioxy-naphthalins.
 Kailan A. und Schwebel S., Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Essigsäure II.
 Brunner O., Hofer H. und Stein R., Zur Kenntnis der Amyrine II. Zur Konstitution des Sapatins und des Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$.
 Beutel E. und Kutzelnigg A., Über die Sorption von Joddampf durch einige anorganische Stoffe. (Mit 5 Textfiguren).
 Groß Ph., Jamöck A. und Patat F., Optische Bestimmung von Ionengleichgewichten in verdünnter äthylalkoholischer Lösung. (Mit 1 Textfigur.)
 Kailan A. und Adler F., Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure III.
 Walter G., Hübsch R. und Pollak H., Über das Bisbenzthiazin sowie über einige Regelmäßigkeiten bei der Bildung von Thiazolen und Thiazinen.
 Späth E. und Adler E., Zur Konstitution des Konhydrins.
 Späth E. und Boschan F., Über Kakteenalkaloide. X. Die Konstitution des Pellotins und des Anhalonidins.
 Wessely F., Lechner F. und Dinjaski K. Über das Ononin II.
 Schmid L. und Tadros F., Chemische Untersuchung des Bernsteins. (II. Mitteilung.)
 Koller G. und Klein A., Über eine Synthese der Pinastrinsäure.
 Machek G., Notiz über die Einwirkung von naszierendem Rhodan auf zwei- und dreiwertige Phenole.
 Morsch K., Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren. III. Die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin auf Akrylsäure-methylester.
 Pestemer M. und Bernstein P., Die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische. (III. Mitteilung.) Das System Propionaldehyd-Äthanol. (Mit 3 Textfiguren.)
 Skrabal A. und Stockmair W., Über die Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Krotonsäuremethylester. Reaktionsgeschwindigkeit und Konfiguration.
 Kohlrausch K. W. F. und Köppl F., Studien zum Ramaneffekt. XXVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (isomere Paraffinderivate IV). (Mit 5 Textfiguren.)
 Fink W. und Groß Ph., Zur Methode der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit. (Mit 2 Textfiguren.)
 Oberhammer W., Die Reaktion aliphatischer Iminoäther mit Hydrazin.
 Koller G., Klein A. und Pöpl K., Über die Saxatilsäure und die Kaprarsäure.

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Über die Kondensation von Benzoin und Resorzin

Von

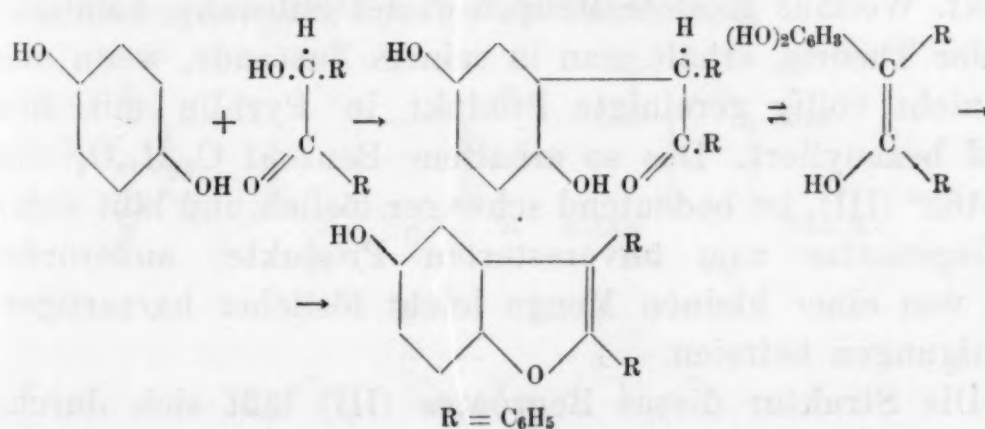
OTTO DISCHENDORFER

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische
Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1938)

F. R. JAPP und A. N. MELDRUM¹ haben gezeigt, daß sich Benzoin mit einwertigen Phenolen, wie Phenol oder Thymol, sowie mit zwei- und dreiwertigen Phenolen, wie Hydrochinon, Resorzin, Brenzkatechin oder Phlorogluzin, unter der Einwirkung von 73%iger Schwefelsäure bei Temperaturen von 120—160° kondensieren läßt. Die Verknüpfung der Kohlenstoffatome erfolgt hierbei entweder in Parastellung oder in Orthostellung zu einer phenolischen Hydroxylgruppe. Während Phenol selbst mit Benzoin in *p*-Stellung nur zu *p*-Desylphenol, also ohne neue Ringbildung reagiert, wird in den anderen Fällen in mehr minder großer Ausbeute Benzoin auch in *o*-Stellung zu den betreffenden Hydroxylgruppen der Phenole eingeführt. Es entstehen hier offenbar primär unter Wasseraustritt nicht isolierbare *o*-Desylverbindungen, die rasch unter Abspaltung von einem weiteren Molekül Wasser und Bildung neuer sauerstoffhaltiger Ringe in die entsprechenden Benzofurane übergehen:

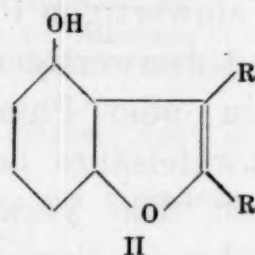
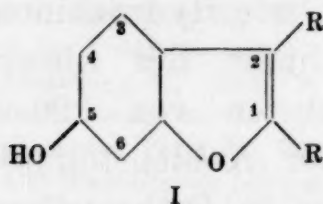


Bei Vorhandensein genügender Mengen Benzoin kann sich dieser Vorgang eventuell an einer zweiten und dritten Hydroxyl-

¹ Journ. Chem. Soc. London 75, 1899, S. 1035.

gruppe wiederholen. So lieferte die Kondensation von Benzoin mit Resorzin den genannten Autoren je nach den angewandten Molverhältnissen — von Resorzin muß immer ein Überschuß genommen werden — *Metahydroxybenzodiphenylfurfuran* $C_{20}H_{14}O_2$ (Benzoin : Resorzin zirka 1 : 3) vom Fp. 117.5° (Azetylderivat Fp. 117°) und *Metabenzotetraphenyldifurfuran* $C_{34}H_{22}O_2$ (Benzoin zu Resorzin zirka 1 : 1) vom Fp. $217\text{—}219^\circ$.

Der ersteren Verbindung sollte dabei nach Analogien die Konstitution I zukommen. Es sollte somit der Eintritt des Benzoinkomplexes in *o*- bzw. *p*-Stellung zu den Hydroxylgruppen erfolgt sein. Ein Beweis dafür, daß dies so ist, daß mithin der neue Ring nicht in *o,o*-Stellung (II) zu den beiden Hydroxylgruppen eingreift, wurde jedoch nicht erbracht.



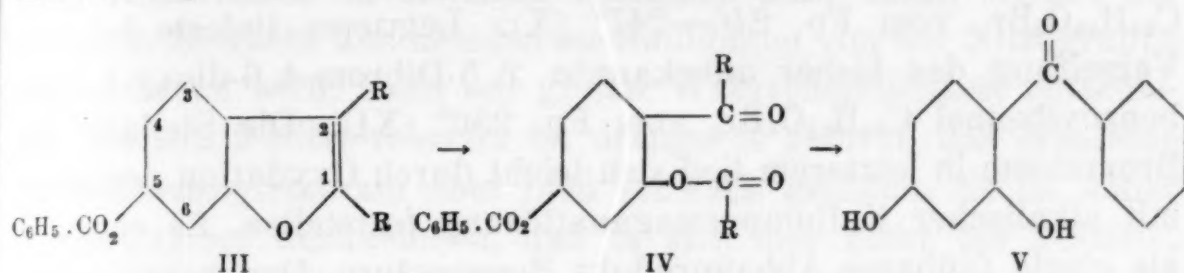
Die Konstitution der zweiten obgenannten Verbindung vom Fp. $217\text{—}219^\circ$ wurde von den genannten Autoren nicht diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit sind diese Substanzen konstitutiv geklärt worden.

Der *einseitig kondensierte Körper* vom Fp. $118\text{—}120^\circ$ (J. u. M. 117.5°) wurde nach JAPP und MELDRUM dargestellt. Seine Aufarbeitung ist aber, wie schon letztere fanden, wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln mit großen Verlusten verbunden. Man erhält nur 7.4% der Theorie an reinem Produkt. Weitaus größere Mengen dieser Substanz, nämlich zirka 80% der Theorie, erhält man in reinem Zustande, wenn man das noch nicht völlig gereinigte Produkt in Pyridin mit Benzoylchlorid benzoyliert. Das so erhaltene Benzoat $C_{27}H_{18}O_3$ vom Fp. $160\text{—}162^\circ$ (III), ist bedeutend schwerer löslich und läßt sich daher (im Gegensatz zum unveresterten Produkte) außerordentlich leicht von einer kleinen Menge leicht löslicher harzartiger Verunreinigungen befreien.

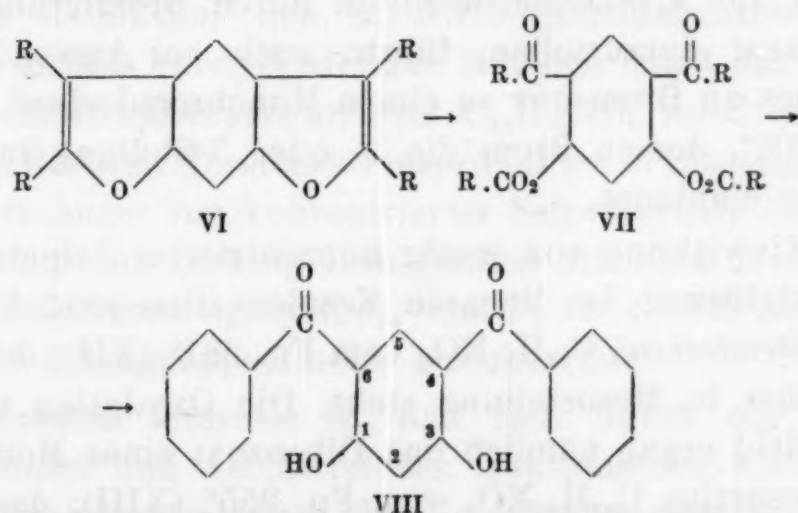
Die Struktur dieses Benzoates (III) läßt sich durch Oxydation mittels Chromsäureanhydrids erkennen. Man erhält hiebei in guter Ausbeute ein Monobenzoylresorzindibenzoat $C_{27}H_{18}O_5$ vom Fp. $143\text{—}144^\circ$ (IV). Es wurde also die Doppelbindung des Furanringes zwischen den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 2 aufgespal-

ten. Das Benzoat gab bei der Verseifung einen Körper $C_{13}H_{10}O_3$ vom Fp. 145—146° (V), der durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als 4-Benzoylresorzin erkannt wurde. Das zum Vergleiche herangezogene synthetische 4-Benzoylresorzin wurde auf einem neuen Wege, durch Behandlung von Resorzin mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, gewonnen.



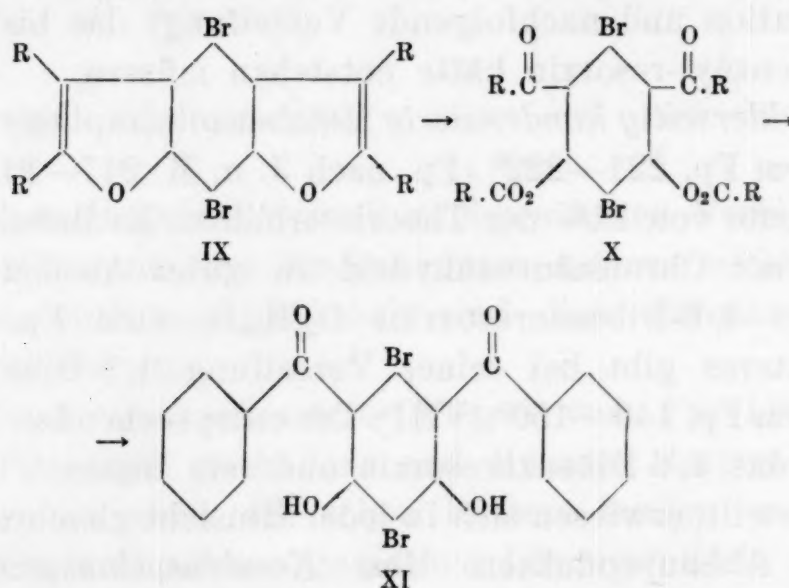
Damit ist das Kondensationsprodukt vom Fp. 118—120° einwandfrei als 1,2-Diphenyl-5-oxycumaron (I) bestimmt. Struktur II ist ausgeschlossen, da in diesem Falle bei gleicher Behandlung (Oxydation und nachfolgende Verseifung) das bislang unbekannte 2-Benzoyl-resorzin hätte entstehen müssen.

Das beiderseitig kondensierte Metabenzotetraphenyldifurfuran $C_{34}H_{22}O_2$ vom Fp. 221—222° (Fp. nach J. u. M. 217—219°) wird in einer Ausbeute von 14% der Theorie erhalten. Es liefert bei seiner Oxydation mit Chromsäureanhydrid in guter Ausbeute das Dibenzoat des 4,6-Dibenzoresorzins $C_{34}H_{22}O_6$ vom Fp. 151—152° (VII). Letzteres gibt bei seiner Verseifung 4,6-Dibenzoresorzin $C_{20}H_{14}O_4$ vom Fp. 149—150° (VIII). Die entsprechenden Vergleichspräparate, das 4,6-Dibenzoresorzin und sein Benzoat, nach DOEBNER² dargestellt, erwiesen sich in jeder Hinsicht gleich mit den hier erhaltenen Abbauprodukten. Das Kondensationsprodukt vom Fp. 221—222° besitzt daher linearen Bau (VI) und ist als lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran zu bezeichnen:



² Ber. D. ch. G. 11, S. 2269; Liebigs Ann. 210, S. 259.

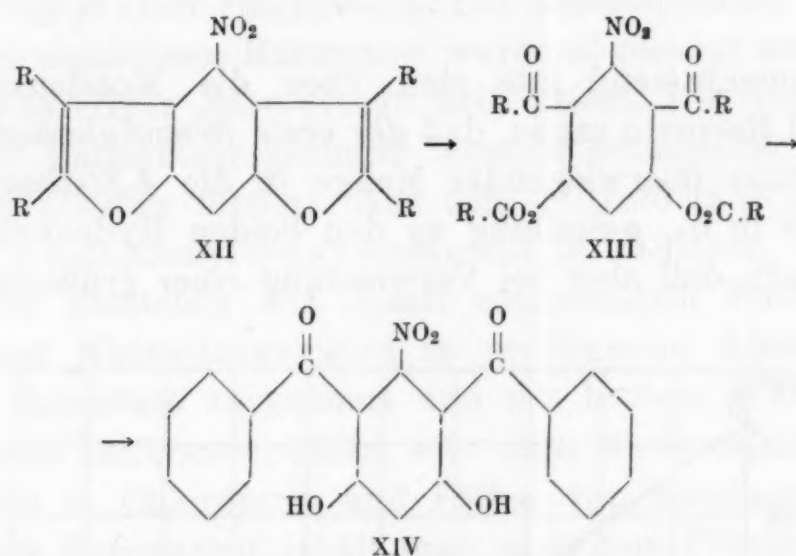
Die Bromierung des linearen Kondensationsproduktes in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur führte zu einem *ms*-Dibromderivat $C_{34}H_{20}Br_2O_2$ vom Fp. 291—292° (IX), dessen Struktur durch oxydativen Abbau mittels Chromsäureanhydrid in Eisessig bewiesen werden konnte. Es entstand das bislang unbekannte 2,5-Dibrom-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoyl-benzol $C_{34}H_{20}O_6Br_2$ vom Fp. 246—247° (X). Letzteres lieferte bei der Verseifung das bisher unbekannte 2,5-Dibrom-4,6-dioxy-1,3-dibenzoylbenzol $C_{20}H_{12}O_4Br_2$ vom Fp. 256° (XI). Die Stellung der Bromatome in letzterem ließ sich leicht durch Oxydation desselben mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung feststellen. Es entstand als einzig faßbares Abbauprodukt Benzoesäure. Der wegen seiner Hydroxylgruppen oxydativ angreifbare mittlere Benzolring enthält also auch die Bromatome, die somit im Kondensationsprodukte nur die *Mesostellungen* eingenommen haben konnten.



Der Versuch, das 2,5-Dibrom-4,6-dioxy-1,3-dibenzoylbenzol synthetisch aus 4,6-Dibenzoresorzin durch Bromierung bei Zimmertemperatur darzustellen, führte auch bei Anwendung eines Überschusses an Brom nur zu einem Monobromderivat $C_{20}H_{13}O_4Br$ vom Fp. 208°, dessen Brom die 2- oder 5-Stellung im mittleren Benzolringe einnimmt.

Die Einwirkung von wenig konzentrierter Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des linearen Kondensationsproduktes lieferte ein *Mononitroderivat* $C_{34}H_{21}NO_4$ vom Fp. 281° (XII), dessen Nitrogruppe sicher in Mesostellung steht. Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid ergab nämlich das Dibenzoat eines Mononitro-4,6-dibenzoylresorzins $C_{34}H_{21}NO_8$ vom Fp. 255° (XIII), das bei seiner Verseifung ein Mononitro-4,6-dibenzoylresorzin $C_{20}H_{13}NO_6$ (XIV)

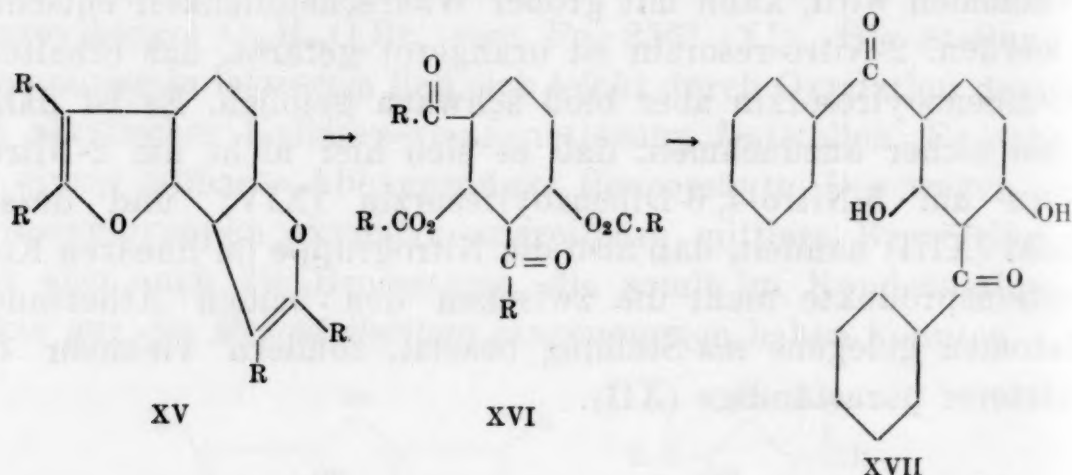
lieferte, das seinerseits bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung nur Benzoesäure gab. Die Nitrogruppe muß also in dem hydroxylhaltigen und daher oxydativ zerstörten mittleren Kerne gestanden haben. Die Nitrierung des linearen Kondensationsproduktes verläuft also wie die Bromierung in Meso-stellung (im mittleren Benzolringe), was auf anthrazenartige Bindungsverhältnisse im Moleküle schließen läßt. Auch welche der beiden in Betracht kommenden *ms*-Stellungen von der Nitrogruppe eingenommen wird, kann mit großer Wahrscheinlichkeit entschieden werden. 2-Nitro-resorzin ist orangerot gefärbt, das erhaltene Nitro-dibenzoylresorzin aber bloß schwach gelblich. Es ist daher als fast sicher anzunehmen, daß es sich hier nicht um 2-Nitro-, sondern um 5-Nitro-4,6-Dibenzoylresorzin (XIV) und dessen Benzoat (XIII) handelt, daß also die Nitrogruppe im linearen Kondensationsprodukte nicht die zwischen den beiden Äthersauerstoffatomen gelegene *ms*-Stellung besetzt, sondern vielmehr die zu letzterer paraständige (XII).



Durch Reduktion des *ms*-Nitro-lin.-metabenzotetraphenyldifurfurans mittels Phenylhydrazins läßt sich leicht das *ms*-Amino-lin.-metabenzotetraphenyldifurfuran $C_{34}H_{23}NO_2$ erhalten. Die Nitrierung des linearen Kondensationsproduktes in Eisessig mit einem großen Überschuße von konzentrierter Salpetersäure liefert in geringer Ausbeute ein in hellgelben flachen Stäbchen kristallisierendes *Tetranitroderivat* $C_{34}H_{18}N_4O_{10}$ vom Fp. 242—243°, bei dem die Stellung der Nitrogruppen noch unsicher ist.

Von großem Interesse ist, daß sich durch ein allerdings recht mühsames und verlustreiches fraktioniertes Kristallisieren aus den Eisessigmutterlaugen des lin.-Metabenzotetraphenyldifur-

furans auch das zweite theoretisch vorherzusehende bisher unbekannt gewesene *anguläre Metabenzotetraphenyldifurfuran* $C_{34}H_{22}O_2$ vom Fp. 203—204° (XV) in kleinen Mengen in reinem, kristallisiertem Zustande gewinnen läßt. Dasselbe wird durch Chromsäureanhydrid in das allerdings bisher nicht in kristallisiertem Zustande erhältliche 2,4-Dibenzoylresorzindibenzoat (XVI) übergeführt, das bei seiner Verseifung das in lichtgelben Nadelchen kristallisierende 2,4-Dibenzoylresorzin $C_{20}H_{14}O_4$ (XVII) gibt.



Zusammenfassend läßt sich über die Kondensation von Benzoin und Resorzin sagen, daß *der erste Benzoinkomplex* sicherlich in weitaus überwiegender Menge in die *4-Stellung des Resorzins*, also in *o*-, *p*-Stellung zu den beiden Hydroxylen in den Kern eingreift, daß aber bei Verwendung einer größeren Benzoin-

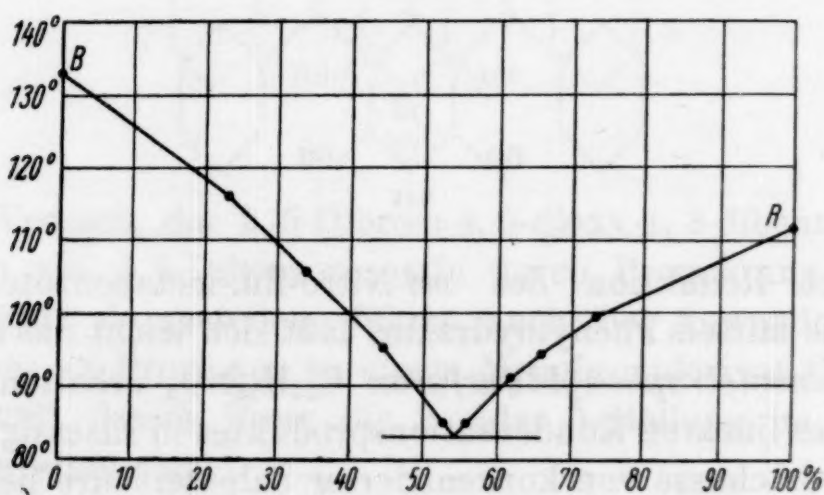


Fig. 1.

menge ein *zweiter Benzoinkomplex* neben der *6-Stelle* (lineares Kondensationsprodukt) auch die *2-Stelle im Resorzin*, also auch die *o, o*-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen besetzt (anguläres Kondensationsprodukt).

Um auch über eine eventuell vorhandene Molekülverbindung zwischen Benzoin und Resorzin Klarheit zu gewinnen, wurde eine *Mischschmelzpunktkurve* der beiden Komponenten aufgenommen. Sie zeigte ein Eutektikum von 83° bei einer Zusammensetzung der Schmelze aus 54% Resorzin und 46% Benzoin, aber keinerlei Andeutung der Existenz einer Molekülverbindung.

Experimenteller Teil.

1, 2 - D i p h e n y l - 5 - o x y - k u m a r o n,
Metahydroxybenzodiphenylfurfuran, $C_{20}H_{14}O_2$ (Formel I).

20 g Benzoin und 31 g Resorzin werden in einem Kölbchen unter Umschwenken und vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme zusammengeschmolzen; nach dem Abkühlen auf Handwärme werden 80 g 73%ige Schwefelsäure hinzugegeben, wobei sich die erst hellgelbe klare Schmelze sofort rot färbt. Die Mischung wurde in einem Paraffinbad unter häufigem Umschütteln durch 15 Minuten auf 120—130° erwärmt, dann etwas abkühlen gelassen und in einen $\frac{1}{2}$ l Wasser eingegossen. Die abgeschiedene, rasch erstarrende, tief dunkelrote Harzmasse wurde abgesaugt und in 560 cm³ 2%iger wässriger Natronlauge heiß gelöst. Die tiefrote Lösung wurde zur Entfernung geringer Mengen bräunlicher Substanz im Heißwassertrichter filtriert. Aus dem Filtrate fällt das Natriumsalz des 1, 2-Diphenyl-5-oxy-kumarons in rötlichen, sehr dünnen, glänzenden Blättchen aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 2%iger Natronlauge wird in verdünntem Alkohol heiß gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit heißem Wasser versetzt. Es fällt eine hellbraune, dicke, sehr zähe Masse aus. Durch Lösen des Harzes in Chloroform und Fällen von harzigen Verunreinigungen mit Petroläther erhält man nach dem Filtrieren und Eindunsten nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation eine kleine Menge (zirka 2 g) weißer Nadelbüschel vom Fp. 118—120°.

5·064 mg Substanz gaben 15·62 mg CO₂ und 2·17 mg H₂O.

Ber. für $C_{20}H_{14}O_2$: C 83·88, H 4·93%.

Gef.: C 84·12, H 4·80%.

Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Petroläther. Sie löst sich leicht in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluoreszieren mehr minder. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst beim Erwärmen mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Orange gelb übergeht.

Eine große Menge — zirka 20 g — der Substanz läßt sich in Form ihres Benzoates (siehe unten) gewinnen, wenn man die unreinen Fraktionen des obigen Produktes in Benzol löst, unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Pyridin mittels Benzoylchlorids benzoyliert und aus der ungefähr zehnfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die Gesamtausbeute an nachweisbar entstandenem und isolierbarem 1,2-Diphenyl-5-oxy-cumaron steigt so auf etwa 80% der Theorie.

1, 2 - D i p h e n y l - 5 - a z e t o x y - k u m a r o n,
Meta-acetoxy-benzodiphenylfurfuran, $C_{22}H_{16}O_3$.

Durch zweistündiges Erhitzen des 1,2-Diphenyl-5-oxy-kumaron mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, Eingießen in Wasser und dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das 1,2-Diphenyl-5-azetoxy-kumaron in farblosen, schräg abgeschnittenen Stäbchen vom Fp. 112°.

Der Körper löst sich beim Erhitzen in Petroläther, Eisessig und Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht. Aus Petroläther erhält man beim Abdunsten, aus verdünntem Azeton oder Pyridin beim Abkühlen lange, dünne, farblose Nadelchen. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grüngelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Gelbrot umschlägt.

5.120 mg Substanz gaben 15.081 mg CO_2 und 2.326 mg H_2O .

Ber. für $C_{22}H_{16}O_3$: C 80.49, H 4.88%.

Gef.: C 79.91, H 5.08%.

1, 2 - D i p h e n y l - 5 - b e n z o y l o x y - k u m a r o n,
Meta-benzoyloxy-benzodiphenylfurfuran, $C_{27}H_{18}O_3$ (Formel III).

1.4 g 1,2-Diphenyl-5-oxy-kumaron werden in einem Gemisch von 10 g Benzol und 2 g Pyridin gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid zwei Stunden am Wasserbad gekocht. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das letztere abgegossen, dann wird mit ungefähr 20 cm³ Alkohol eine Stunde gekocht, erkalten gelassen und abgegossen. Der Rückstand wird nunmehr aus ungefähr 250 cm³ Alkohol oder aus ungefähr 20 cm³ Eisessig umkristallisiert. Die schneeweißen Nadelchen schmelzen bei 160—162° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Die Substanz ist ziemlich löslich in Äther und Petroläther, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Azeton, Tetrachlor-

kohlenstoff, Benzol und heißem Eisessig. Sie läßt sich aus Alkohol (1 : 200), aus wenig Eisessig sowie aus verdünntem Azeton mit Vorteil umkristallisieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen mit grüngelber Farbe, die auf Zusatz von sehr wenig konzentrierter Salpetersäure in Rot umschlägt.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

4·096 mg Substanz gaben 12·500 mg CO₂ und 1·775 mg H₂O

4·013 mg „ „ 12·256 mg CO₂ und 1·788 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₈O₃: C 83·05, H 4·65%.

Gef.: C 83·23, 83·36, H 4·85, 4·98%.

2, 4 - D i b e n z o y l o x y - b e n z o p h e n o n,
4-Benzoyl-resorzindibenzoat, C₂₇H₁₈O₅ (Formel IV).

0·4 g 1, 2-Diphenyl-5-benzoyloxy-kumaron werden in 12 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit 0·8 g Chromsäureanhydrid zwei Stunden am Drahtnetz erhitzt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig schmelzen die glänzenden, farblosen, flachen Stäbchen bei 143—144°. Ausbeute 0·3 g.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Azeton, Alkohol und Eisessig erhält man Nadelchen bis Stäbchen. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4·112 mg Substanz gaben 11·588 mg CO₂ und 1·675 mg H₂O

3·983 mg „ „ 11·219 mg CO₂ und 1·624 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₈O₅: C 76·75, H 4·30%.

Gef.: C 76·85, 76·82, H 4·50, 4·56%.

2, 4 - D i o x y - b e n z o p h e n o n,
4-Benzoyl-resorzin, C₁₃H₁₀O₃ (Formel V).

I. 0·66 g 2, 4-Dibenzoyloxy-benzophenon werden in 30 cm³ 10%iger alkoholischer Natronlauge zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol und schließlich aus ungefähr 200 cm³ Wasser mehrmals umkristallisiert. Die langen, schwach gelblichen, seidig glänzenden Nadeln schmelzen bei 146°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr leicht löslich in Äther, Azeton, Alkohol und Eisessig. Aus konzentrierten Lösungen von Chloroform und Schwefelkohlenstoff sowie aus mit Wasser verdünntem Alkohol erhält man sie in Nadeln. Kalte,

konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht mit lichtgelber, wässrige Lauge mit intensiv gelber Farbe.

Die Substanz wurde bei 90° im Vakuum getrocknet.

4·262 mg Substanz gaben 11·34 mg CO₂ und 1·89 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₀O₃: C 72·87, H 4·71 %.

Gef.: C 72·57, H 4·96 %.

II. 11 g Resorzin werden mit 22 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid gemischt und mit 100 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Hierzu werden 28 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Wenn die Hauptentwicklung des Salzsäuregases vorbei ist, wird noch vier Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Zersetzen der Masse mit Wasser wird der Schwefelkohlenstoff möglichst verjagt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die bei 146° schmelzenden Nadeln verhalten sich genau so wie die unter I. erhaltenen. Ihr Mischschmelzpunkt zeigt keinerlei Depression. Zur Analyse wurde aus der 1000fachen Menge Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 90° getrocknet.

4·862 mg Substanz gaben 12·900 mg CO₂, 2·150 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₀O₃: C 72·87, H 4·71 %.

Gef.: C 72·36, H 4·95 %.

lin. - Metabenzotetraphenyldifurfuran, C₃₄H₂₂O₂ (Formel VI).

Die Darstellung des Körpers erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von JAPP und MELDRUM: 15 g reinstes Benzoin und 10 g Resorzin wurden durch Erhitzen in einem Kölbchen über freier Flamme unter Umschwenken zusammen geschmolzen. Zu der auf Handwärme abgekühlten Schmelze wurden 120 g 73%ige Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung wurde nun in einem Paraffinbade durch 15 Minuten auf 160° erhitzt, wobei unter öfterem Umschütteln weitere 15 g Benzoin portionenweise hinzugefügt wurden. Die Schmelze wurde dann in viel kaltes Wasser eingegossen und erst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge am Wasserbade durch einige Stunden unter häufigem Durchkneten behandelt. Nach dem Abfiltrieren der in Alkali löslichen phenolischen Verbindungen und nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde der Rückstand mit Alkohol bedeckt und am siedenden Wasserbade stehen gelassen, wobei viel in Lösung geht. Nach dem Absaugen in der Hitze erhält man so ungefähr 13 g

eines rötlich-gelben Pulvers. Dasselbe wurde in 300 cm^3 siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten fallen 4.8 g (zirka 15% d. Th.) des Kondensationsproduktes vom unscharfen Schmelzpunkte 203 bis 208° in grauen Kristallen aus. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle und aus Pyridin erhält man das lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran in fast weißen, flachen Nadeln mit schrägen Enden. Es schmilzt in ganz reinem Zustande bei $221\text{--}222^\circ$. (JAPP und MELDRUM fanden $217\text{--}219^\circ$.) Ausbeute an reinem Produkte 4.5 g (zirka 14% d. Th.).

Die in Eisessig leichter löslichen Anteile der Mutterlaugen wurden auf ang.-Metabenzotetraphenyldifurfuran (siehe unten) verarbeitet.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in Azeton und Amylalkohol, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin. Aus Benzol kristallisiert sie in schiefen Prismen oder Platten, aus Eisessig in oft unregelmäßig eckig begrenzten, langen, dünnen Platten bis Nadeln, aus Alkohol und wässrigem Pyridin in Nadelbüscheln. Alle Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger intensiv violett. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper nur wenig und erst bei schwachem Erwärmen unter intensiver Grünfärbung. Letztere geht auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein tiefes Rot über, wobei viel mehr Substanz in Lösung geht.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

4.008 mg Substanz gaben 12.98 mg CO_2 , $1.75\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_6$: C 88.29, H 4.78%.

Gef.: C 88.32, H 4.88%.

4,6-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol,
Dibenzoat des 4,6-Dibenzoresorzins, $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (Formel VII).

1 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran wird in 150 cm^3 siedendem Eisessig gelöst und im Laufe von fünf Minuten mit 2 g Chromsäureanhydrid versetzt. Nach halbstündigem Sieden am Drahtnetz wird heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt und nach mäßigem Erwärmen am siedenden Wasserbade zum Kristallinischwerden des Niederschlages erkalten gelassen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man Nadeln, mitunter auch kompakte, dreidimensional entwickelte Kristalle, die nach schwachem Sintern bei $151\text{--}152^\circ$ schmelzen.

Die Substanz löst sich nur sehr wenig in Ligroin, wenig auch in kaltem Alkohol, gut dagegen in siedendem. Aus letzterem kommt sie in feinen, farblosen Nadeln heraus, ebenso auch aus verdünntem Eisessig. In Äther ist sie ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Azeton, Benzol und Pyridin. Auch in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit lichtgelber Farbe; eine Verfärbung auf Zusatz von Spuren Salpetersäure findet nicht statt.

Die Substanz wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4·297 mg Substanz gaben 12·26 mg CO₂, 1·48 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₂O₆: C 77·54, H 4·21%.

Gef.: C 77·81, H 3·85%.

4,6-Dioxy-1,3-dibenzoylbenzol,
4,6-Dibenzoresorzin, C₂₀H₁₄O₄ (Formel VIII).

0·2 g 4,6-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol werden mit 30 cm³ 10%iger alkoholischer Kalilauge zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt, angesäuert, abfiltriert und dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Die weißen Nadelchen schmelzen bei 149—150°.

Der Körper löst sich wenig in Ligroin, leicht dagegen in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Aus den genannten Lösungsmitteln kommt er beim Abdunsten in Nadeln heraus, ebenso auch aus mit Wasser verdünntem Pyridin. Aus verdünntem Eisessig erhält man bei langsamer Kristallisation sehr dünne Blättchen, aus Alkohol Tafeln von rhombischem Umrisse, bei schneller Kristallisation Nadelchen. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst leicht. In siedendem Wasser ist der Körper nur sehr wenig löslich, er kommt daraus in außerordentlich dünnen, nur zwischen gekreuzten Nikols gut sichtbaren Blättchen wieder heraus. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung blutrot.

Die Substanz wurde bei 105° im Vakuum getrocknet.

4·060 mg Substanz gaben 11·21 mg CO₂, 1·50 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₄: C 75·45, H 4·44%.

Gef.: C 75·30, H 4·13%.

Um die Konstitution der Verbindung sicherzustellen, wurde nach dem Verfahren von DOEBNER (l. c.) 4,6-Dibenzoresorzindibenzoat dargestellt. Dasselbe stimmte mit dem durch oxydativen

Abbau von lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran erhaltenen im Schmelzpunkte überein. Nach ihrer Verseifung und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gibt die Substanz das schön kristallisierende 4,6-Dibenzoresorzin vom Fp. 149°.

4·109 mg Substanz gaben 11·31 mg CO₂, 1·50 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₄: C 75·45, H 4·44%.

Gef.: C 75·07, H 4·09%.

Das 4,6-Dibenzoresorzin nach DOEBNER zeigte das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel wie die hier beschriebene, durch oxydativen Abbau des linearen Kondensationsproduktes und nachfolgende Verseifung erhaltene Substanz. Auch ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression.

ms - Dibrom-lin. - Metabenzotetraphenyldifurfuran, C₃₄H₂₀Br₂O₂ (Formel IX).

1 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran wurde in 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2 g Brom in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Alsbald entweicht deutlich sichtbar Bromwasserstoff. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird das Lösungsmittel und das überschüssige Brom durch Absaugen der Dämpfe bei Zimmertemperatur unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche abgedunstet. Der Rückstand wird mit 5 cm³ Benzol erwärmt und dann mit Eisessig versetzt. Das abgesaugte und mit Eisessig gewaschene Produkt erhält man aus sehr viel Eisessig in sehr schwach gelblichen, rechtwinkeligen Täfelchen, oder besser aus Essigsäureanhydrid (1:140) in an den Enden zugespitzten, langgestreckten Blättern vom Fp. 291—292° in einer Ausbeute von 1·25 g (zirka 93% d. Th.).

Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin und Äther, nur sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, besser in Essigsäureanhydrid und in Azeton, sie löst sich leicht in Pyridin, Benzol, Chloroform (zirka 1:30) und Schwefelkohlenstoff und kommt aus letzterem beim Abdunsten in dünnen Nadeln heraus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure färben sich die Kristalle orangerot.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·002 mg Substanz gaben 9·69 mg CO₂, 1·47 mg H₂O

2·003 mg „ „ 1·20 mg AgBr

3·600 mg „ „ 2·12 mg AgBr.

Ber. für C₃₄H₂₀O₂Br₂: C 65·81, H 3·25, Br 25·78%.

Gef.: C 66·03, H 4·13, Br 25·49, 25·06%.

2,5-Dibrom-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol,

Dibenzoat des 2,5-Dibrom-4,6-dibenzoresorzins, $C_{34}H_{20}Br_2O_6$
(Formel X).

0.8 g *ms*-Dibrom-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 60 cm³ siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, im Laufe von ungefähr zwanzig Minuten mit 1.6 g Chromsäureanhydrid portionenweise versetzt und eine Stunde am Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene gelbe, kristallinische Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig und schließlich aus sehr wenig Pyridin mit geringem Wasserzusatz umkristallisiert. Man erhält so ein weißes, kristallinisches Pulver vom Fp. 246—247°.

Es ist unlöslich in Ligroin und Äther, nur sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, gut in siedendem Eisessig und Azeton. Es löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Pyridin. Aus Alkohol erhält man kleine Blättchen von rhombischem Umrisse, aus Eisessig sternförmig angeordnete Nadelchen, aus Schwefelkohlenstoff beim Abdunsten sechseckige, kurze, schräg abgeschnittene Prismen. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz fast unlöslich, in heißer löst sie sich mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4.264 mg Substanz gaben 9.31 mg CO₂, 0.99 mg H₂O

6.549 mg „ „ 1.93 cm³ n/100 Lauge (nach ZACHERL u. KRAINICK).

Ber. für $C_{34}H_{20}Br_2O_6$: C 59.65, H 2.94, Br 23.37%.

Gef.: C 59.55, H 2.60, Br 23.57%.

2,5-Dibrom-4,6-dioxy-1,3-dibenzoylbenzol,
2,5-Dibrom-4,6-dibenzoylresorzin, $C_{20}H_{12}Br_2O_4$ (Formel XI).

0.7 g 2,5-Dibrom-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol wurden mit 30 cm³ 10%iger alkoholischer Kalilauge durch zwei Stunden am Wasserbade verseift, dann wurde mit Wasser verdünnt und angesäuert. Die entstandene Fällung gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol flache, an den Enden zugespitzte, farblose Stäbchen vom Fp. 256°.

Der Körper ist fast unlöslich in siedendem Wasser und in Ligroin, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas besser in Äther und Benzol. Siedender Eisessig löst ihn ziemlich leicht, Pyridin und Azeton schon bei Zimmertempera-

tur sehr leicht, ebenso konzentrierte Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. Aus Benzol, Eisessig, Chloroform sowie aus wässrigem Azeton erhält man lange Nadeln, aus wässrigem Pyridin kleine, dreidimensional entwickelte, kompakte Kristalle.

4·271 mg Substanz gaben 7·98 mg CO₂, 1·03 mg H₂O

5·086 mg " " 2·10 mg AgBr.

Ber. für C₂₀H₁₂Br₂O₄: C 50·43, H 2·54, Br 33·58%.

Gef.: C 50·96, H 2·69, Br 33·90%.

Um die Stellung der Bromatome im Molekül aufzuklären, wurde 0·1 g 2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol, gelöst in 10 cm³ 10%iger wässriger Natronlauge, mit 40 cm³ 1%iger Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Violettfärbung versetzt, dann wurde der Überschuß an Kaliumpermanganat sowie der Braunstein mit schwefliger Säure bis zur Klärung reduziert. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des letzteren erhält man eine Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 121—122° schmilzt und keine Beilsteinreaktion auf Halogen gibt. Es handelt sich nach allen Eigenschaften und nach dem Mischschmelzpunkte um *Benzoessäure*.

Damit ist bewiesen, daß die beiden Bromatome im mittelständigen Benzolringe gestanden haben mußten, der wegen seiner freien Hydroxylgruppen der Oxydation zugänglich ist, und daß mithin das Produkt tatsächlich die angegebene Struktur besitzt. Weiters ist dadurch aber auch die Mesostellung der Bromatome im *ms*-Dibrom-lin.-metabenzotetraphenyldifurfuran einwandfrei bewiesen.

2- (o d e r 5-) B r o m - 4, 6-d i o x y - 1, 3 - d i b e n z o y l b e n z o l,

2- (oder 5-) Brom-4, 6-dibenzoylresorzin, C₂₀H₁₂BrO₄.

0·5 g 4, 6-Dibenzoylresorzin wurden in 25 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 2·5 g Brom in 25 cm³ Chloroform drei Stunden bei 0° behandelt. Nach dem raschen Verdunsten des Chloroforms durch Absaugen der Dämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe wurde der Körper mit viel siedendem Alkohol in Lösung gebracht. Die ausgefallenen, farblosen, flachen, langen Nadeln schmelzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 212°.

Das Produkt ist unlöslich in Ligroin, es löst sich nur sehr wenig in siedendem Alkohol, wenig auch in Eisessig, ziemlich leicht dagegen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Äther, Azeton, Benzol und Pyridin. Aus Äther erhält man

beim Abdunsten rechtwinkelige Tafeln von Sargdeckelform, aus Azeton, Benzol und Schwefelkohlenstoff sechseckige Blätter, aus Chloroform Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz unlöslich. Wässrige Natronlauge löst mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung blutrot.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

4·089 mg Substanz gaben 9·12 mg CO₂, 1·22 mg H₂O

7·210 mg „ „ 3·38 mg AgBr.

Ber. für C₂₀H₁₃BrO₄: C 60·45, H 3·30, Br 20·13%.

Gef.: C 60·83, H 3·34, Br 19·99%.

ms-Nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran, C₃₄H₂₁NO₄ (Formel XII).

1 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran wird in 100 cm³ siedendem Eisessig gelöst und in der Hitze mit einer Mischung von 1 cm³ konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1·4) und 5 cm³ Eisessig versetzt. Die Lösung wird hierbei unter Wärmeentwicklung rot und scheidet alsbald hellrote, glänzende Blätter ab, die sich beim Abkühlen vermehren. Dieselben werden aus Eisessig mehrmals umkristallisiert und schmelzen dann bei 281° zu einer klaren, dunkelroten Flüssigkeit zusammen. Sie sind hellgelb, werden aber bei längerem Liegen an der Luft rötlich.

Sie sind unlöslich in Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich auch in Azeton, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Pyridin. Aus Alkohol und Eisessig kommen rechtwinkelige Tafeln und vierkantige, schräg abgeschnittene Stäbchen heraus, ebenso beim Abdunsten der Schwefelkohlenstofflösungen. Aus Azeton erhält man dünne Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz nicht.

4·095 mg Substanz gaben 12·01 mg CO₂, 1·41 mg H₂O

4·450 mg „ „ 0·122 cm³ N (17°, 729 mm)

6·088 mg „ „ 0·162 cm³ N (16°, 729 mm).

Ber. für C₃₄H₂₁NO₄: C 80·45, H 4·18, N 2·76%.

Gef.: C 79·99, H 3·85, N 3·09, 2·96%.

2- (oder 5-) Nitro-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzol,

Dibenzoat des 2- (oder 5-) Nitro-4,6-dibenzoylresorzins, C₃₄H₂₁NO₈ (Formel XIII).

0·5 g *ms*-Nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 120 cm³ siedendem Eisessig gelöst und dann im Laufe von

einigen Minuten portionenweise mit insgesamt 1 g Chromsäureanhydrid versetzt. Nach halbstündigem Sieden wird in etwa die doppelte Menge Wasser eingegossen. Es scheiden sich rasch schneeweiße Nadelchen aus, die mehrmals aus Eisessig umkristallisiert werden. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 255° klar.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in siedendem Eisessig. Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff lösen sie ziemlich, Benzol, Azeton und Pyridin sehr leicht. Aus wässrigem Azeton und Pyridin erhält man Nadeln, aus wenig Eisessig kurze, rechtwinkelige Tafeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper erst beim Erwärmen mit gelblicher Farbe.

Zur Analyse wurde der Körper mehrere Stunden bei 110° im Vakuum getrocknet.

4.223 mg Substanz gaben 11.030 mg CO₂, 1.480 mg H₂O

3.655 mg „ „ 0.087 cm³ N (21°, 728 mm).

Ber. für C₂₀H₁₃NO₆: C 71.43, H 3.71, N 2.45%.

Gef.: C 71.28, H 3.92, N 2.65%.

2- (oder 5-) Nitro-4,6-dioxy-1,3-dibenzoylbenzol,

2- (oder 5-) Nitro-4,6-dibenzoyl-resorzin, C₂₀H₁₃NO₆ (Formel XIV).

0.2 g des 2- (oder 5-) Nitro-4,6-dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzols wurden in 50 cm³ 10%iger alkoholischer Kalilauge durch zwei Stunden am Wasserbade erhitzt. Die intensiv rote, in dünnen Schichten gelbe Lösung wird dann mit viel Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Bei längerem Stehen und völligem Erkalten fallen in feinen Flocken silberglänzende, graugelbliche Kristalle aus. Sie lösen sich in der ungefähr 1800fachen Menge siedenden Wassers mit gelber Farbe. Nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge an brauner Verunreinigung fallen beim Erkalten blaß-hellgelbe Nadeln aus. Dieselben sintern beim Erhitzen in der Schmelzkapillare allmählich von 97° ab unter intensiver Gelbfärbung bis zirka 110° zu einer intensiv gelben, von kleinsten Gasbläschen getrübbten Masse zusammen.

Der Körper ist in seiner wasserhaltigen, kristallisierten Form unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, bei längerem Kochen offenbar unter Verlust des Kristallwassers löslich. In den hydrophilen Lösungsmitteln Alkohol, Eisessig, Azeton, Pyridin und in Äther löst er sich spielend. Die Lösung in wässriger Lauge und in Py-

ridin ist hellgelb, die der anderen genannten Lösungsmittel fast farblos. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe.

Für die unter I angeführten Analysen wurde die Substanz mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

I. 4·022 mg Substanz gaben 9·37 mg CO₂, 1·47 mg H₂O

4·722 mg „ „ 0·144 cm³ N (21°, 728 mm).

Ber. für C₂₀H₁₃NO₆ + 1 H₂O: C 62·97, H 3·97, N 3·67, H₂O 4·73%.

Gef.: C 63·54, H 4·09, N 3·39%.

Beim Trocknen bei 105° durch 4 Stunden bis zur Gewichtskonstanz zeigte die Substanz, die zu einer gelben, glasartigen Masse zusammenschmolz, folgenden Gewichtsverlust:

7·736 mg Substanz gaben 0·196 mg H₂O.

Gef.: H₂O 4·76%.

Die solchermaßen getrocknete Substanz gab:

II. 4·161 mg Substanz gaben 9·65 mg CO₂, 1·30 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₃NO₆: C 66·10, H 3·61%.

Gef.: C 66·38, H 3·67%.

0·1 g 2- (oder 5-) Nitro-4, 6 - dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol wurden in 10 cm³ 10%iger wässriger Natronlauge gelöst und mit 40 cm³ 1%iger Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des letzteren bestand aus reiner *Benzoessäure*.

Daraus folgt zunächst mit Sicherheit, daß die Nitrogruppe in der vorliegenden Verbindung im mittleren Benzolringe steht, daß also mithin auch das Mononitroderivat des linearen Kondensationsproduktes die Nitrogruppe in *ms*-Stellung trägt. Die Frage, welche der beiden Stellungen 2 und 5 die Nitrogruppe im Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol einnimmt, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit zugunsten der 2-Stellung entscheiden. 2-Nitroresorzin ist nämlich orangerot gefärbt, das vorliegende Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol nur schwach gelblich. Es kann daher in letzterem Falle wohl kaum die Nitrogruppe ihren Platz in 5-Stellung zwischen den beiden Hydroxylgruppen haben.

ms - Amino - lin. - Metabenzotetraphenyldifurfuran, C₃₄H₂₃NO₂.

1·1 g *ms*-Nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden mit 10 g frisch destilliertem Phenylhydrazin 2½ Stunden im

offenen Kölbchen über kleiner Flamme derart erhitzt, daß etwa gebildetes Wasser entweichen kann. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure und Wasser versetzt. Die ausfallende, schwach rötliche Substanz wurde zweimal aus Pyridin unter vorsichtigem Zusatz von Wasser umkristallisiert. Die lichten, bei längerem Liegen schwach rötlich werdenden Kristalle schmelzen nach allmählicher Dunkelfärbung und Sinterung von 250° an bei 260° zu einer dunkelbraunen, klaren Flüssigkeit zusammen.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Eisessig und Pyridin sowie beim Abdunsten aus Äther, Benzol und Chloroform erhält man sie in Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst auch beim Erwärmen fast nichts. Die Lösungen, besonders die in Äther und Benzol, fluoreszieren.

3.970 mg Substanz gaben 12.51 mg CO₂, 1.77 mg H₂O

3.606 mg " " 0.112 cm³ N (22°, 732 mm)

4.652 mg " " 0.128 cm³ N (22°, 730 mm).

Ber. für C₃₄H₂₃NO₂: C 85.50, H 4.86, N 2.93%.

Gef.: C 85.94, H 4.99, N 3.46, 3.06%.

Tetra-nitro-lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran, C₃₄H₁₈N₄O₁₀.

2 g lin.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 320 cm³ siedendem Eisessig gelöst. Auf Zusatz von 80 cm³ konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.41) wird die Lösung sofort tiefrot. Nach zweistündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbade wird in die gleiche Menge Wasser eingegossen. Die hellorangegelben Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben, flachen Stäbchen sintern bei ungefähr 239° etwas und schmelzen bei 242—243° zu einer lichtbräunlichen, klaren Schmelze. Ausbeute zirka 0.3 g.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Petroläther und Alkohol, sie löst sich sehr wenig in Chloroform, etwas in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Benzol, leicht in Azeton und Pyridin. Aus verdünntem Azeton und Pyridin kommen lichtgelbe Nadelchen heraus. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen sehr wenig mit gelblicher Farbe. Bei längerem Liegen am Licht wird die Substanz oberflächlich orangegeb.

5·072 mg Substanz gaben 11·796 mg CO₂, 1·457 mg H₂O

3·586 mg „ „ 0·278 cm³ N (18°, 737 mm).

Ber. für C₃₄H₁₈N₄O₁₀: C 63·53, H 2·83, N 8·73%.

Gef.: C 63·45, H 3·21, N 8·82%.

ang. - Metabenzotetraphenyldifurfuran,
C₃₄H₂₂O₂ (Formel XV).

Viel schwieriger als das linear annellierte Kondensationsprodukt von 2 Molekülen Benzoin und 1 Molekül Resorzin ist das bisher übersehene anguläre in reiner Form zu fassen. Es findet sich in den nach dem Auskochen des Rohproduktes mit Lauge und Alkohol rückbleibenden Massen neben dem linearen Kondensationsprodukte (siehe dort) und wird durch mühsame fraktionierte Kristallisation aus den Eisessigmutterlaugen des letzteren gewonnen. Man erhält so schließlich konstant bei 203—204° schmelzende, schwach gelbliche Kristalle. Daß es sich hier nicht etwa um lineares, verunreinigtes Kondensationsprodukt handelte, konnte auch durch einen Mischschmelzpunkt mit ersterem bewiesen werden. Die Mischung schmolz schon bei 186°.

Der Körper ist unlöslich in wässriger Lauge und in Ligroin, er ist schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas besser in Eisessig, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Azeton, Chloroform, Benzol und Pyridin. Er kristallisiert meist in Nadeln bis Spießen. In konzentrierter Schwefelsäure ist er unlöslich. Die Lösungen, besonders die in Benzol, fluoreszieren mehr oder minder.

5·053 mg Substanz gaben 16·420 mg CO₂, 2·406 mg H₂O

5·313 mg „ „ 17·195 mg CO₂, 2·451 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₂O₂: C 88·29, H 4·78%.

Gef.: C 88·62, 88·27, H 5·33, 5·16%.

2,4-Dioxy-1,3-dibenzoyl-benzol,
2,4-Dibenzoylresorzin, C₂₀H₁₄O₄ (Formel XVII).

0·5 g ang.-Metabenzotetraphenyldifurfuran werden in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst, mit 1 g Chromsäureanhydrid versetzt und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das mit Wasser gefällte, farblose, zähe Harz war in keiner Weise zur Kristallisation zu bringen. Es mußte daher auf die Isolierung des erwarteten 2,4-Dibenzoyloxy-1,3-dibenzoylbenzols verzichtet werden.

Das Produkt wurde zur Verseifung in 50 cm³ 10%iger alkoholischer Natronlauge gelöst und 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der intensiv gelben Lösung erhält man nach Ein-

gießen in viel Wasser und Ansäuern in der Kälte ein amorphes Pulver. Durch wiederholte Behandlung mit verdünntem Azeton und dann mit verdünntem Eisessig erhält man schließlich lichtgelbe, eigentümlich gekrümmte Nadelchen, die bei zirka 103 bis 104° zusammenschmelzen.

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in siedendem Ligroin, sehr leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus diesen erhält man beim Abdunsten strahlige Kristallgebilde. Konzentrierte, kalte Schwefelsäure löst leicht mit zitronengelber Farbe. Auf Zusatz von wenig wässriger Eisenchloridlösung wird die alkoholische Lösung intensiv braunrot.

Die Substanz hält hartnäckig Lösungsmittel zurück. Im Vakuum bei 90° durch zwei Stunden getrocknet, gibt sie folgende Analysenwerte:

5.287 mg Substanz gaben 13.425 mg CO₂, 2.087 mg H₂O.
 Ber. für C₂₀H₁₄O₄ + 1 CH₃COOH: C 69.81, H 4.80%.
 Gef.: C 69.25, H 4.42%.

Um den Kristalleisessig vollständig zu entfernen, mußte ohne Rücksicht auf das Zusammenschmelzen der Substanz durch 16 Stunden im Vakuum bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden:

4.913 mg Substanz gaben 13.560 mg CO₂, 2.006 mg H₂O.
 Ber. für C₂₀H₁₄O₄: C 75.45, H 4.44%.
 Gef.: C 75.27, 4.57%.

Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin + Resorzin

Resorzin %	Benzoin %	Klärungs-(Sinterungs-)Punkte
100	0	111.5°
73.4	26.6	99.5°
65.7	34.3	94° (83°)
61.7	38.3	91° (83°)
55.7	44.3	85° (83°)
52.6	47.4	85° (83°)
44.4	55.6	95° (83°)
33.7	66.3	105.5°
23.4	76.6	116°
0	100	133°

Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure II

Von

ANTON KAILAN und NAFTALY HERZ FRIEDMANN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

Wie schon in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt worden ist¹, lassen sich die Veresterungsgeschwindigkeiten von in Säuren von geeignetem Gefrierpunkt gelösten Alkoholen aus den Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen dieser Lösungen bestimmen.

Nachstehend werden nun in wasserärmerer und wasserreicherer Ameisensäure bei 15° C in der schon mehrfach beschriebenen Versuchsanordnung nach dieser Methode angestellte Versuchsreihen wiedergegeben. Sie wurden ebenso wie der übrige experimentelle Teil dieser Arbeit durchwegs von Herrn N. H. FRIEDMANN ausgeführt.

A. Versuchsanordnung.

Für die Bereitung der zu verwendenden Ameisensäure wurde die von MERCK gelieferte Ameisensäure (*Acidum formicum purum crystallisabile*) unter Benützung eines eingeschliffenen Siedeaufsatzes fraktioniert destilliert, wobei die Luftfeuchtigkeit durch ein in dem mit der Außenluft in Berührung stehenden Teile mit Kalziumchlorid, im anderen mit Ätznatron gefülltes Rohr abgehalten wurde. Für die wasserärmere Säure wurde der zwischen 99.5° und 100°, für die wasserreichere der von 100° bis 102° siedende Teil verwendet.

Die frisch destillierten Produkte wurden durch tropfenweises Hinzufügen von destilliertem Wasser bis zur Erreichung des gewünschten, mit einem absolut geeichten Beckmannthermometer bestimmten Gefrierpunktes möglichst genau auf die

¹ KAILAN und BRUNNER, *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 334, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, 1929, S. 82; KAILAN und HAAS, *Monatsh. Chem.* 60, 1932, S. 386, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 306; KAILAN und RAFF, *Monatsh. Chem.* 61, 1932, S. 116, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 484. S. 117, bzw. 487 der letzten Arbeit soll es in Tabelle 1 $w_0 = 1 \cdot 100$ (statt $0 \cdot 100$) heißen.

Wassergehalte 0.104 und 1.017 Mole pro *kg* reiner Säure eingestellt.

Für die durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterungen wurde in die Ameisensäure ein mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet und der Gehalt an Chlorwasserstoff gravimetrisch bestimmt.

Wegen ihrer großen Hygroskopizität wurde die Ameisensäure in Kappenflaschen aufbewahrt, deren Kappen mit gekörntem Ätznatron gefüllt waren.

Der Gefrierpunkt der wasserfreien Ameisensäure wurde ebenso wie in der Arbeit von KAILAN und BRUNNER² mit 8.43° angenommen³.

Die für die Versuche verwendeten, teils von Kahlbaum, teils von Merck bezogenen nachstehenden Alkohole waren einige Zeit über Silberoxyd stehen gelassen, 8 Stunden mit Kalk gekocht, abdestilliert und zweimal rektifiziert worden. Die angeführten Temperaturen geben die korrigierten Siedepunkte bei im Mittel 742 mm Druck an⁴.

Äthanol (Äthylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 78.0°; Propanol-(1) (*n*-Propylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 96.5°; Propanol-(2) (Isopropylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 81.6°; Butanol-(1) (prim. *n*-Butylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 117.0°; 2-Methylpropanol-(1) (Isobutylalkohol): $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 107.2°; Butanol-(2)

² l. c.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 367.

⁴ Vergleichsweise seien nachstehend einige Angaben über die Siedepunkte (Kp.) dieser Alkohole nach BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. 1 u. Erg.-Bd. angegeben: Äthanol Kp.₇₄₀ 77.69°, Kp.₇₆₀ 77.86° (WINKLER, Ber. D. ch. G. 38, S. 3615); Propanol-(1) Kp.₇₆₀ 97.19° (YONG, FORTEY, Soc. 81, S. 725), 97.20° bis 97.25° (ATKINS, WALLACE, Soc. 103, S. 1471); Propanol-(2) Kp.₇₆₀ 82.44° (YOUNG, FORTEY, Soc. 81, S. 729), 80.7° — 81.4° (ATKINS, WALLACE, Soc. 103, S. 1471); Butanol-(1) Kp._{747.8} 116.7° — 116.8° (R. SCHIFF, Liebigs Ann. 220, S. 101), 117.02° (LONGUINE, Ann. chim. [7] 13, S. 329), 117.55° — 117.95° (WILLCOX, BRUNEL, Am. Soc. 38, S. 1837); 2-Methylpropanol-(1) Kp.₇₆₀ 108.06° (YOUNG, FORTEY, Soc. 81, 732), 107.19° — 107.48° (BRUNEL, Ber. D. ch. G. 44, S. 1004), 108.15° (TIMMERMANNS, Chem. Centr. 1911, II, S. 1015); Butanol-(2) Kp.₇₆₀ 99.5° (TIMMERMANNS, Chem. Centr. 1911, II, S. 1015); Pentanol-(2) Kp.₇₆₀ 118.9° (WILLCOX, BRUNEL, Am. Soc. 38, S. 1838); 2-Methylbutanol-(2) Kp.₇₆₀ 102.0° (TIMMERMANNS l. c.), 102.3° (ATKINS, Soc. 103, S. 1469); 2-Methylbutanol-(4) Kp.₇₆₀ 132.00° (TIMMERMANNS, Beilstein, 4. Aufl., 1. Erg.-Bd. S. 196); Oktanol-(1) Kp._{758.3} 194.5° (CARRARA, COPPADORO, G. 33, I, S. 343), Kp.₇₅₀ 193° (LESPIEAU, Compt. rend. 158, S. 1188); Oktanol-(2) Kp.₇₄₄ 177.6° — 177.8° (BRÜHL, Liebigs Ann. 203, S. 29); Kp.₇₆₂ 179° — 179.2° (SCHIFF, Liebigs Ann. 220, S. 101).

(sek.-*n*-Butylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 98.8° ; Pentanol-(2) (sek.-*n*-Amylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 118.3° ; 2-Methylbutanol-(2) (tert. Amylalkohol): $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, 101.3° ; 2-Methylbutanol-(4) (prim. Isoamylalkohol): $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 129.4° ; Oktanol-(1) (prim.-*n*-Oktylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 194.2° ; Oktanol-(2) (sek.-*n*-Oktylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 177.7° .

Zunächst wurden Messungen zur Bestimmung der unter Annahme der einfachen Molekulargewichte mit Benzol, Benzoesäure und Chloroform, ferner mit einigen Ameisensäureestern in wasserärmerer und wasserreicherer, chlorwasserstoffhaltiger und chlorwasserstofffreier Ameisensäure sich ergebenden (scheinbaren) kryoskopischen Konstanten ausgeführt.

Zur Darstellung dieser Ameisensäureester wurden die Alkohole mit einem Überschuß von Ameisensäure einige Zeit unter Rückflußkühlung erwärmt, worauf das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, dieses nach Trennung im Scheidetrichter abgelassen und der Ester mit Natriumbikarbonatlösung und dann mit Wasser einige Male gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert wurde. Die korrigierten Siedepunkte bei im Mittel 742 mm Druck betrugen:

Äthanolformiat 53.7° ⁵, Propanol-(1)-formiat 80.3° ⁶, Propanol-(2)-formiat 69° ⁷, Butanol-(1)-formiat 106.2° ⁸, 2-Methylpropanol-(1)-formiat 97.2° ⁹, 2-Methylbutanol-(2)-formiat 112° ¹⁰, Oktanol-(2)-formiat 184° ¹¹.

Die Ergebnisse werden in den Tabellen 1—8 mitgeteilt. Es sind angegeben in den Kolonnen I die Säureeinwaagen in Gramm, II die daraus berechneten Gramm 100%iger Säure, III die Substanzeinwaagen in Gramm, IV die Anzahl Mole pro kg reiner Säure, Δ die durch die Substanz bewirkte Erniedrigung des Ge-

⁵ Kp._{754.5} 53.4° — 53.6° (R. SCHIFF, Liebigs Ann. 220, S. 106); Kp.₇₆₀ 54.4° (ELSÄSSER, Ann. 218, S. 315); 54.3° (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, S. 1203); 54.03° (TIMMERMANNS, Chem. Centr. 1911, II, S. 1015).

⁶ Kp.₇₆₀ 81° (SCHUMANN, Ann. d. Phys. [N. F.] 12, S. 41).

⁷ Kp.₇₅₁ 68° — 71° (PŘIBRAM, HANDL, Monatsh. Chem. 2, 1881, S. 685, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 90, 1881, S. 685).

⁸ Kp. 106.9° (GARTENMEISTER, Ann. 234, S. 252).

⁹ Kp.₇₆₀ 97.9° (SCHUMANN l. c.), 98.2° (MATHEWS, FAVILLE, J. phys. Chem. 22, S. 6); Kp.₇₅₉ 97.4° — 97.6° (EISENLOHR, Ph. Ch. 75, S. 592).

¹⁰ Kp. 112° — 113° (Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, S. 22).

¹¹ Kp.₇₄₄ 184° (SENDERENS, ABOULENC, Compt. rend. 156, S. 1620).

frierpunktes der Ameisensäure in Graden, α die für 1 kg reiner Säure berechneten kryoskopischen Konstanten.

In dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet betrug der Fehler im Gradwerte bei dem benutzten Beckmannthermometer weniger als ein halbes Prozent.

Tabelle 1.

$$w_0 = 0.104, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Benzol . . .	20.41	20.37	0.3638	0.229	0.530	2.32
Benzoessäure	21.10	21.06	0.3882	0.151	0.375	2.47
	22.81	22.77	0.8278	0.298	0.723	2.43
Chloroform .	23.49	23.45	0.4989	0.178	0.457	2.56
	23.20	23.16	0.7198	0.260	0.665	2.56
	22.68	22.64	0.7515	0.278	0.706	2.54

Tabelle 2.

$$w_0 = 1.017, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Benzol . . .	21.59	21.20	0.4200	0.254	0.624	2.46
Benzoessäure	22.91	22.50	0.4176	0.152	0.398	2.61
	26.26	25.79	0.9093	0.289	0.760	2.63

Tabelle 3.

$$w_0 = 0.104, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Äthanolformiat	22.12	22.08	0.3955	0.242	0.593	2.45
Propanol-(1)-formiat	26.25	26.20	0.6515	0.283	0.706	2.49
Propanol-(2)-formiat	30.35	30.30	0.5743	0.215	0.525	2.44
Butanol-(1)-formiat	22.77	22.73	0.6830	0.294	0.714	2.43
Methylpropanol-(1)-formiat . . .	19.35	19.31	0.5536	0.280	0.690	2.46
Oktanol-(2)-formiat	25.56	25.51	0.7355	0.182	0.442	2.42
Methyl-(2)-butanol-(2)-formiat .	29.27	29.21	0.9755	0.288	0.710	2.47

Tabelle 4.

$$w_0 = 1.017, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Äthanolformiat	25.70	25.24	0.6181	0.331	0.869	2.62
Propanol-(2)-formiat	22.80	22.40	0.5136	0.260	0.688	2.64
Butanol-(1)-formiat	23.31	22.90	0.6319	0.271	0.713	2.63
Methylpropanol-(1)-formiat . . .	24.83	24.38	0.6546	0.263	0.697	2.65
Oktanol-(2)-formiat	24.09	23.66	0.7142	0.191	0.519	2.72
2-Methylbutanol-(2)-formiat . .	24.11	23.68	0.7464	0.272	0.723	2.66

Tabelle 5.

$$w_0 = 0.104, c \cdot 10^5 = 679.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Propanol-1-formiat	26.39	26.34	0.5081	0.219	0.552	2.52
Methylpropanol-1-formiat . . .	24.52	24.47	0.5102	0.204	0.510	2.50

Tabelle 6.

$$w_0 = 1.047, c \cdot 10^5 = 1066.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Propanol-1-formiat	21.64	21.25	0.4399	0.235	0.627	2.67
Methylpropanol-1-formiat . . .	26.95	26.47	0.5585	0.207	0.565	2.73

Tabelle 7.

$$w_0 = 0.455, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Butanol-1-formiat	21.87	21.69	0.5471	0.247	0.624	2.53
Methylpropanol-1-formiat . . .	26.05	25.84	0.5602	0.213	0.536	2.52

Tabelle 8.

$$w_0 = 1.435, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Butanol 1-formiat	26.30	25.62	0.7914	0.303	0.818	2.70
Methylpropanol-1-formiat . . .	25.58	24.92	0.5985	0.235	0.655	2.72

Wie aus vorstehenden Tabellen ersichtlich ist, sind die kryoskopischen Konstanten bei den hier untersuchten Substanzen (Benzol, Benzoesäure, Chloroform und verschiedenen Estern der Ameisensäure) durchwegs niedriger als der im LANDOLT-BÖRNSTEIN¹² angegebene Wert 2.77 und auch der aus der von ZANNINOVICH-TESSARIN beobachteten Schmelzwärme (67.38 cal/g) berechnete Wert 2.73 wird nur in einigen Fällen in wasserreicherer Ameisensäure (Tab. 4, 6, 8) erreicht. Die Abweichungen vom theoretischen Werte nehmen mit steigendem Wassergehalt und wohl auch etwas bei Zusatz von Salzsäure ab.

Ferner wurden Messungen mit Butanol-(1)-formiat und 2-Methylpropanol-(1)-formiat mit verschiedenen Konzentrationen in wasserarmer und wasserreicherer Ameisensäure ausgeführt, wobei die Assoziation, wie die Tabellen 9—12 zeigen, wie zu erwarten war, mit steigender Konzentration zunahm.

¹² (Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1427). Aus den in den Intern. Critical Tables, Vol. V, S. 132, bzw. von A. S. COOLIDGE (Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 1880) angegebenen Schmelzwärmen 58.89 bzw. 65.93 cal/g berechnet sich für praktisch unendliche Verdünnung ($T_s = 281.57^\circ$) allerdings nur $\alpha = 2.67$ bzw. 2.39, und für 0.3 molare Lösungen $\alpha = 2.64$ bzw. 2.35.

Die unter κ_b angeführten kryoskopischen Konstanten sind aus Gleichungen von der Form $1/\kappa_b = \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2 w} + (\beta_1 + \beta_2 w) e$, worin w bzw. e die Konzentration des Wassers bzw. Esters in Molen pro kg wasserfreier Säure bedeuten, abgeleitet. Aus den Messungen erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Konstanten α_1 , α_2 , β_1 und β_2 nachstehende Werte:

Formiat von	α_1	α_2	β_1	β_2
Butanol-(1)	2·585	0·2519	0·08481	0·01396
2-Methylpropanol-(1) .	2·531	0·3026	0·05502	0·04423

Die beiden Gleichungen für $w = 1·017$ sind praktisch identisch, extrapoliert auf die Esterkonzentration Null erhält man bei der für das Formiat von Butanol-(1) bzw. von 2-Methylpropanol-(1) geltenden $\kappa = 2·84_1$ bzw. $2·83_8$. Etwas größer, aber noch immer gering, ist der Unterschied in den für $w_0 = 0·104$ geltenden Gleichungen. Extrapoliert auf die Esterkonzentration Null erhält man hier $= 2·61_1$ bzw. $2·56_1$, also in beiden Fällen niedrigere Werte als in der wasserreicheren Ameisensäure.

Butanol-(1)-formiat.

Tabelle 9.

$$w_0 = 0·104.$$

I.	24·16	22·77	23·90	23·65
II	24·11	22·73	23·86	23·61
III	0·4567	0·6830	1·2445	1·6640
IV	0·186	0·294	0·511	0·691
Δ	0·467	0·714	1·200	1·551
k	2·51 ₇	2·42 ₆	2·34 ₉	2·25 ₁
k_b	2·50 ₂	2·44 ₈	2·34 ₁	2·26 ₉
$k_{b'}$	2·51 ₀	2·42 ₆	2·33 ₁	2·31 ₈

Tabelle 10.

$$w_0 = 1·017.$$

I.	23·31	23·01	22·75
II	22·89	22·60	22·34
III	0·6319	1·112	1·448
IV	0·2703	0·4821	0·6348
Δ	0·713	1·206	1·532
k	2·63 ₇	2·50 ₂	2·41 ₃
k_b	2·64 ₀	2·50 ₂	2·41 ₀
$k_{b'}$	2·63 ₃	2·50 ₉	2·40 ₁

2-Methylpropanol-(1)-formiat.

Tabelle 11.

$$w_0 = 0.14.$$

I	23.89	19.35	26.74	26.48
II	23.85	19.31	26.69	26.43
III	0.4089	0.5536	1.1804	1.7213
VI	0.1679	0.2808	0.4325	0.6378
Δ	0.421	0.690	1.036	1.490
α	2.50 ₇	2.45 ₇	2.39 ₅	2.33 ₆
α_b	2.49 ₈	2.45 ₃	2.40 ₂	2.33 ₄
$\alpha_{b'}$	2.52 ₅	2.49 ₁	2.35 ₅	2.31 ₆

Tabelle 12.

$$w_0 = 1.017.$$

I	24.83	22.03	21.79
II	23.38	21.63	21.40
III	0.6546	0.7768	1.290
VI	0.2630	0.3517	0.5904
Δ	0.697	0.902	1.438
α	2.65 ₀	2.56 ₅	2.43 ₆
α_b	2.64 ₀	2.58 ₀	2.43 ₁
$\alpha_{b'}$	2.63 ₇	2.59 ₀	2.43 ₄

Die Gleichungen sind innerhalb der Grenzen $w = 0.1-1.0$ und $e = 0.18-0.7$ geprüft, doch sind kleinere Extrapolationen sicher zulässig.

Die unter α_b angeführten kryoskopischen Konstanten sind nach der für beide Ester gemeinsamen Gleichung

$$\frac{1}{\alpha_{b'}} = \frac{1}{2.73} + \frac{e}{1.478 + 33.14 w} + \frac{e^2}{20.62 w - 8.492} \text{ berechnet.}$$

Diese Formel wurde ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den beobachteten α unter der Annahme abgeleitet, daß für $w = 0$, $e = 0$ α den aus der Schmelzwärme berechneten Wert 2.73 erreicht.

Die α_b stimmen, wie man sieht, weit schlechter mit den beobachteten α überein als die α_b . Die durch diese gemeinsame Gleichung dargestellte Kurve hat für $w = 0.104$ bei $e = 0.6447$ einen Wendepunkt, so daß sie bei diesem Wassergehalt für $e > 0.6447$ versagt, denn sie würde dann mit steigenden e -Werten steigende kryoskopische Konstanten liefern.

Ferner wurden zu wasserarmer Ameisensäure nach und nach gewogene Wassermengen hinzugefügt und die jeweiligen Depres-

sionen bestimmt¹³, wobei, wie die Tabelle 13 zeigt, im Gegensatze zur Essigsäure¹⁴ die kryoskopischen Konstanten mit steigender Wasserkonzentration nicht abnahmen. Es wurde von 150·26 g Ameisensäure mit dem Schmelzpunkt 8·160° ausgegangen. Wird der Schmelzpunkt der wasserfreien Ameisensäure mit 8·43°, die kryoskopische Konstante (für Wasser) mit 2·44 angenommen, so waren 0·2994 g Wasser und 149·96 g reine Säure vorhanden. Die in Tabelle 13 angeführte erste Wasserzuwaage ist somit nicht tatsächlich erfolgt, sondern berechnet. In Tabelle 13 bedeuten: I die Wasserzuwaage in Gramm, II die Gesamtwassergehalte in Gramm, III die Mole Wasser pro kg reiner Säure, IV die Mole Wasser pro kg Mischung, V die Depressionszunahmen in Graden, VI die Gesamtdepressionen in Graden, VII die von Intervall zu Intervall („Schrittformel“) auf ein Kilogramm Mischung berechneten kryoskopischen Konstanten, VIII dieselben berechnet für ein Kilogramm reiner Säure, IX die ebenso, aber für den jeweiligen gesamten Wassergehalt („Sprungformel“) berechneten kryoskopischen Konstanten.

Tabelle 13.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
0·2994	0·2994	0·1109	0·1107	0·270	0·270	2·44	2·44	2·44
0·6375	0·9369	0·3470	0·3448	0·584	0·854	2·48	2·47 ₅	2·46
0·5925	1·5294	0·5661	0·5605	0·536	1·390	2·46	2·44	2·45 ₅
0·6453	2·1747	0·8053	0·7940	0·575	1·965	2·43	2·41	2·44
0·6500	2·8247	1·046	1·027	0·589	2·554	2·48	2·45	2·44
0·8926	3·7173	1·376	1·343	0·808	3·362	2·49	2·44	2·44
0·7619	4·4792	1·658	1·611	0·685	4·047	2·49	2·44	2·44
1·1720	5·6512	2·093	2·017	1·048	5·095	2·48	2·42	2·43 ₅

Die auf 1 kg Mischung bzw. reiner Säure bezogenen Konstanten schwanken somit unregelmäßig um die Mittelwerte 2·47 bzw. 2·44. Da sie mit sinkender Wasserkonzentration nicht ansteigen, kann keine Assoziation vorliegen.

Bestimmungen der kryoskopischen Konstanten der hier untersuchten Alkohole in Ameisensäure konnten wegen der zu großen Veresterungsgeschwindigkeit nicht ausgeführt werden.

¹³ Gemeinsam mit Herrn FELIX ADLER.

¹⁴ Vgl. KAILAN und HAAS l. c.

Bei einigen Versuchen wurden auch die Schmelzpunkte der gesammelten ausgeschiedenen Anteile bestimmt. Es ergab sich, daß praktisch reine Ameisensäure ausfriert.

Die Veresterungsversuche wurden im allgemeinen in der von KAILAN und BRUNNER¹⁵ beschriebenen Weise ausgeführt. Als Kältebad diente Wasser, dessen Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken ungefähr 2° unter der des Gefrierpunktes des Reaktionsgemisches gehalten wurde. Doch hatte auch eine Erhöhung dieses Temperaturunterschiedes auf 4° keinen die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitenden Einfluß.

Die Unterkühlung des Reaktionsgemisches betrug immer etwa 1.5—2°. Es ergab sich kein merklicher Einfluß auf den beobachteten Gefrierpunkt, ob die Unterkühlung 1.5° oder 2° betrug.

Die Zeitkorrekturen spielen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr groß sind, eine bedeutende Rolle. Sie wurden wie bei den Versuchen von KAILAN und BRUNNER ausgeführt. Von der Zeit, während der die Versuche im Thermostaten sich befanden, wurden 1.5 Minuten abgezogen, die zur Messung benötigte Zeit wurde halb gerechnet.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnen c , w_0 und a_0 die Mole Chlorwasserstoff, bzw. Wasser, bzw. Alkohol pro kg 100%iger Ameisensäure zu Versuchsbeginn, Δ_1 , Δ und Δ_∞ die zur Zeit t_1 , der ersten Bestimmung, zur Zeit t und nach verhältnismäßig sehr langer Zeit beobachteten Erniedrigungen des Gefrierpunktes gegenüber dem der als Lösungsmittel dienenden Ameisensäure.

Unter k ist die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante für 15°, Stunden und Briggsche Logarithmen angegeben. Sie wurde wie bei den Versuchen von W. HAAS¹⁶ und R. RAFF¹⁷ nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t - t_1} \log \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta} \text{ berechnet.}$$

k_m und w_m bezeichnen die mit Berücksichtigung des $(t - t_1)^2 \cdot (\Delta_\infty - \Delta)^2$ proportional angenommenen Gewichtes jeder Einzelbestimmung berechneten Mittelwerte der k und w .

Die Grenzen der Veresterung wurden — analog der von dem

¹⁵ l. c.

¹⁶ l. c.

¹⁷ l. c.

einen von uns¹⁸ angegebenen Formel — nach der Gleichung $V = \frac{\Delta'_\infty (1 - 0.046 a_0)}{(\kappa_e + \kappa_w a_0)}$ berechnet, wobei κ_e und κ_w die Konstanten des Esters und des Wassers bedeuten. Das Δ'_∞ ergibt sich, wie an gleicher Stelle auseinandergesetzt worden ist, durch Abzug von $\Delta_{w_0} \left(\frac{1}{1 - 0.046 a_0} - 1 \right)$ von dem tatsächlich gefundenen Δ_∞ , wobei das Δ_{w_0} die Erniedrigung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels bezeichnet, die das bei Versuchsbeginn vorhandene Wasser hervorruft.

Auf Grund der obigen Messungen wurde in wasserärmerer Ameisensäure $\kappa_e = 2.52$, in wasserreicherer $\kappa_e = 2.72$ und κ_w stets gleich 2.44 gesetzt.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter Z die Zahl der Einzelbestimmungen angegeben, unter $t-t_1$ bzw. $\Delta - \Delta_1$ und k die auf den höchsten und tiefsten Einzelwert (in der gefundenen Reihenfolge) — bei den $\Delta - \Delta_1$ auch die auf den Grenzwert — sich beziehenden Zahlen.

B. Versuchsreihen.

I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Tabelle 14.

Butanol-2, ohne Katalysator.

Nr. 94.			Nr. 99.		
$w_0 = 0.104, a_0 = 0.2033, \Delta_1 = 0.532$			$w_0 = 1.017, a_0 = 0.2039, \Delta_1 = 0.657$		
$t-t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k	$t-t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.181	0.235	1.54	0.186	0.187	1.02
0.369	0.360	1.52	0.370	0.343	1.23
0.558	0.430	1.56	0.567	0.413	1.15
21	0.497	—	0.783	0.491	1.48
			27	0.528	—
$w_m = 0.172, k_m = 1.54, V = 1.01$			$w_m = 1.079, k_m = 1.16, V = 1.09$		

Tabelle 15.

Dimethyläthanol (Tertiärer Butylalkohol), (Kontrollversuche).
Ohne Katalysator.

Nr. 174.			Nr. 175.		
$w_0 = 1.017, a_0 = 0.1918, \Delta_1 = 0.607$			$w_0 = 1.017, a_0 = 0.3018, \Delta_1 = 0.822$		
$t-t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k	$t-t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.400	0.123	0.39	0.300	0.131	0.38
0.767	0.170	0.31	0.667	0.261	0.40
1.100	0.242	0.36	0.917	0.276	0.32
18	0.405	—	25	0.566	—
$w_m = 1.062, k_m = 0.34, V = 0.99$			$w_m = 1.085, k_m = 0.35, V = 0.86$		

¹⁸ Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 124, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien, (II b) 141, 1932, S. 492.

Tabelle 16.
Primäre Alkohole ohne Katalysator.

Alkohol	Nr.	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V
Äthanol	1		0.198	0.2420	0.107	0.845	0.298	6.1	6.1	1.01
	2		0.212	0.2648	0.108	0.845	0.397	6.7 ^s	6.7 ^s	1.00
	3		0.215	0.2544	0.119	0.793	0.423	7.5 ^s	7.5 ^s	1.00
	4	0.104	0.222	0.3116	0.108	0.970	0.440	5.7	5.7	0.98 _s
	5		0.223	0.2919	0.119	0.898	0.467	6.2	6.2	1.00
	6		0.226	0.2886	0.117	0.955	0.413	6.9	6.9	0.99
	7		0.234	0.3224	0.117	0.988	0.520	6.1	6.1	1.00
	8		1.091	0.2058	0.106	0.630	0.322	4.2	4.0	1.03
	9		1.109	0.2508	0.116	0.785	0.405	5.0	5.0	1.00
	10		1.111	0.2288	0.120	0.737	0.378	5.1	4.7	1.01
	11		1.116	0.2864	0.123	0.876	0.450	4.2	4.2	1.00
	12		1.119	0.2899	0.112	0.817	0.457	4.7 ^s	4.7 ^s	0.95
	13	1.017	1.120	0.2708	0.113	0.738	0.492	4.7	4.6	0.99
	14		1.123	0.3020	0.116	0.872	0.462	4.5	4.5	0.95
	15		1.125	0.2974	0.106	0.873	0.427	4.5	4.8	0.95
	16		1.129	0.3394	0.106	1.010	0.550	4.4	4.4	1.01
	17		1.141	0.3214	0.116	0.950	0.498	4.6 ^s	4.5 _s	0.96
	18		1.141	0.3273	0.127	0.975	0.538	4.8	4.8	0.96
Propanol I	19		0.185	0.2100	0.113	0.690	0.280	5.6	5.6	1.00
	20		0.199	0.2445	0.105	0.748	0.400	6.2	6.2	1.03
	21		0.205	0.2450	0.119	0.698	0.427	6.3	6.3	0.99
	22	0.104	0.209	0.2636	0.113	0.767	0.453	6.1	6.1	1.01
	23		0.210	0.2740	0.113	0.838	0.430	5.7	5.7	1.01
	24		0.216	0.3021	0.110	0.927	0.468	5.3	5.3	1.02
	25		0.221	0.2850	0.112	0.860	0.476	6.7	6.7	0.98

26	1.106	0.2317	0.108	0.214	6	0.710	0.372	0.475	0.540	4.7	4.3	4.5 ^s	1.01
27	1.109	0.2386	0.108	0.246	22	0.705	0.402	0.512	0.570	4.9	4.0	4.6	1.00
28	1.110	0.2767	0.117	—	8	0.820	0.435	—	0.650	4.1	—	4.1	0.99
29	1.111	0.2872	0.108	—	7	0.898	0.422	—	0.649	4.2	—	4.2	1.01
30	1.122	0.2774	0.110	0.232	22	0.750	0.486	0.638	0.710	4.6	4.3	4.5	0.98
31	1.131	0.3031	0.115	0.248	28	0.878	0.503	0.660	0.742	4.3	3.9	4.1	1.00
32	1.139	0.3711	0.115	—	21	1.144	0.538	—	0.818	4.0 ^s	—	4.0 _s	0.98 _s
33	1.142	0.3429	0.108	0.225	18	0.935	0.572	0.772	0.853	4.5	4.5	4.5	0.97
34	0.178	0.1802	0.116	—	7	0.570	0.303	—	0.367	6.5	—	6.5	1.04
35	0.200	0.2314	0.114	—	26	0.689	0.394	—	0.476	6.7	—	6.7	1.00
36	0.203	0.2416	0.117	—	8	0.726	0.409	—	0.496	6.5	—	6.5	1.01
37	0.209	0.2676	0.113	—	6	0.765	0.464	—	0.592	5.9	—	5.9	1.01
38	0.222	0.3129	0.107	—	9	0.957	0.465	—	0.616	5.7	—	5.7	1.00
39	0.229	0.3073	0.110	—	7	0.930	0.495	—	0.609	6.6	—	6.6	0.99
40	0.230	0.3321	0.109	—	8	1.000	0.510	—	0.673	5.7	—	5.7	1.00
41	1.112	0.3117	0.104	—	7	0.928	0.450	—	0.740	3.9	—	3.9	1.00
42	1.122	0.3061	0.127	—	6	0.918	0.495	—	0.722	4.0	—	4.0	1.00
43	1.131	0.2957	0.124	0.240	9	0.935	0.425	0.520	0.610	4.2	3.5	3.8	0.98
44	1.135	0.3217	0.117	0.229	27	1.020	0.458	0.580	0.704	3.9	3.3	3.6	1.00
45	1.149	0.3622	0.108	0.227	8	1.113	0.515	0.705	0.793	4.2	4.2	4.2	0.98
46	0.176	0.1943	0.113	—	4	0.575	0.333	—	0.447	5.3	—	5.3	1.05
47	0.188	0.2250	0.105	—	5	0.632	0.362	—	0.487	5.6	—	5.6	0.99
48	0.198	0.2443	0.108	—	5	0.708	0.412	—	0.534	5.9	—	5.9	1.01
49	0.203	0.2775	0.108	—	4	0.800	0.432	—	0.605	5.0	—	5.0	1.01
50	0.206	0.2577	0.115	—	6	0.678	0.452	—	0.573	5.9	—	5.9	0.96
51	0.216	0.2811	0.130	—	8	0.827	0.447	—	0.562	5.3	—	5.3	0.98

Propanol-1

Butanol-1

2-Methylpropanol-(1)

Fortsetzung von Tabelle 16.
 Primäre Alkohole ohne Katalysator.

Alkohol	Nr.	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$		Δ_1	$\Delta - \Delta_1$		k	k_m	V
2-Methylpropanol-(1)	52		1.108	0.2353	0.115	0.235	0.703	0.350	0.450	4.8	4.8	0.95
	53		1.108	0.2465	0.112	0.229	0.690	0.368	0.493	4.3	4.4	0.94
	54		1.112	0.2502	0.126	0.246	0.765	0.360	0.463	4.0	3.8	0.97
	55	1.017	1.114	0.2892	0.115	0.245	0.802	0.445	0.632	4.2	—	0.95
	56		1.115	0.2830	0.102	0.230	0.828	0.380	0.555	4.0	4.2	0.96
	57		1.135	0.3222	0.117	0.231	0.928	0.475	0.635	4.3	4.6	0.94
	58		1.154	0.3738	0.120	0.233	1.100	0.540	0.713	4.7	3.8	0.96
2-Methyl-Butanol-(4)	59		0.200	0.2674	0.111	—	0.800	0.415	—	5.0	—	1.02
	60		0.205	0.2602	0.109	—	0.858	0.392	—	6.0	—	1.04
	61	0.104	0.206	0.2674	0.110	—	0.852	0.395	—	5.7	—	1.02
	62		0.215	0.2781	0.115	—	0.860	0.463	—	6.0	—	1.03
	63		0.223	0.2895	0.124	—	0.868	0.488	—	6.0	—	1.00
	64		0.225	0.3225	0.113	—	0.985	0.492	—	5.3	—	1.01
	65		1.101	0.2309	0.113	0.232	0.795	0.292	0.394	4.0	3.8	1.01
	66		1.111	0.2394	0.122	0.236	0.823	0.365	0.450	4.6	4.2	1.04
	67	1.017	1.120	0.2746	0.112	0.224	0.845	0.432	0.542	4.3	3.6	1.02
	68		1.135	0.3022	0.118	0.229	0.969	0.453	0.537	4.5	3.4	0.99
	69		1.142	0.3345	0.111	0.223	1.095	0.460	0.578	4.2	3.4	1.00
Oktanol-(1)	70	0.104	0.177	0.2075	0.108	—	0.553	0.350	—	4.9	—	1.01
	71	1.017	1.078	0.1586	0.112	0.220	0.495	0.255	0.320	4.6	4.0	1.02
	72		1.092	0.2090	0.109	0.228	0.586	0.317	0.437	4.1	4.1	0.97

Tabelle 17.
Sekundäre Alkohole mit Katalysator.

Alkohol	Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V
Propanol-2	82			0.197	0.2402	0.105	0.693	0.395	6.1	6.1	1.00
	83			0.201	0.2191	0.115	0.665	0.385	8.1	8.1	1.00
	84	695	0.104	0.232	0.2996	0.110	0.945	0.488	7.5	7.5	1.00 ^s
	85			0.237	0.3085	0.110	1.015	0.468	7.9	7.9	1.00
	86			0.248	0.3198	0.115	0.984	0.540	8.7	8.7	0.98
	87			1.118	0.3020	0.112	0.910	0.375	2.97	2.70	1.00
	88			1.120	0.3124	0.129	1.020	0.382	2.84	3.19	1.01
	89			1.134	0.3497	0.158	1.062	0.475	3.04	—	0.94
	90	717	1.017	1.138	0.3327	0.125	1.010	0.468	3.44	2.62	0.98
	91			1.141	0.3552	0.179	1.175	0.515	2.87	—	1.00
Butanol-2	92			1.144	0.3560	0.175	1.002	0.553	2.48	2.44	0.98
	93			1.163	0.3895	0.167	1.193	0.560	3.00	2.56	0.96
	105			0.205	0.2374	0.119	0.778	0.391	6.9	—	1.04
	106			0.206	0.2381	0.107	0.750	0.378	7.9	—	0.99
	107	695	0.104	0.215	0.2762	0.113	0.838	0.450	6.2	—	1.00 ^s
	108			0.216	0.2753	0.112	0.857	0.432	6.6	—	1.00
	109			0.218	0.2594	0.124	0.747	0.480	7.4	—	0.99
	110			1.110	0.2830	0.113	0.873	0.352	3.02	2.60	1.01
	111			1.111	0.2903	0.108	0.899	0.346	2.97	2.83	1.01
	112	717	1.017	1.119	0.3071	0.113	0.965	0.380	3.01	2.82	1.01 ^s
	113			1.120	0.3445	0.112	1.023	0.372	2.38	2.71	0.99
	114			1.130	0.3454	0.117	0.990	0.440	2.92	2.94	0.97

Fortsetzung von Tabelle 17.

Sekundäre Alkohole mit Katalysator.

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V
124			1.095	0.2170	0.133	0.321	0.310	3.20	2.84	0.99
125			1.097	0.2228	0.141	0.311	0.353	3.17	3.11	1.02
126	1066	1.017	1.101	0.2270	0.133	0.308	0.335	3.30	2.62	1.04
127			1.134	0.3322	0.133	0.294	0.505	2.94	2.56	1.02

Pentanol-2-Alkohol

139			0.179	0.1963	0.108	—	0.268	5.8	—	0.91
140			0.183	0.1898	0.112	—	0.276	7.0	—	0.91
141	679	0.104	0.200	0.2404	0.115	—	0.340	6.0	—	0.89
142			0.200	0.2542	0.112	—	0.346	5.5	—	0.88
143			0.205	0.2737	0.108	—	0.352	5.4	—	0.87
144			1.087	0.2006	0.114	0.230	0.233	3.60	3.59	0.92
145			1.099	0.2580	0.110	0.230	0.278	3.24	3.96	0.90
146	1066	1.017	1.109	0.2563	0.115	0.232	0.335	3.84	3.91	0.89
147			1.112	0.2421	0.124	0.267	0.330	4.42	3.68	0.91
148			1.112	0.2730	0.108	0.220	0.313	3.67	3.56	0.86

Oktanol-2

Tabelle 18.

Tertiärer Alkohol [2-Methylbutanol-(2)].

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V
164			0.184	0.2606	0.104	—	0.305	3.93	—	0.99
165			0.195	0.2722	0.112	—	0.355	4.25	—	0.95
166	695	0.104	0.200	0.2705	0.105	0.217	0.326	3.82	3.17	0.96
167			0.200	0.2740	0.112	0.235	0.339	3.52	3.58	0.95
168			0.203	0.2610	0.113	0.229	0.372	4.37	3.65	0.96

Alkohol

II. Auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.

Tabelle 19.

Sekundäre Alkohole ohne Katalysator.

Alkohol	Nr.	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V	Z
Propanol-2	73		0.184	0.2248	0.175	0.538	0.295	1.83	1.87	1.85	3
	74		0.191	0.2560	0.160	0.524	0.307	1.85	1.90	1.88	3
	75	0.104	0.195	0.2903	0.174	0.350	0.360	1.73	1.78	1.75	2
	76		0.203	0.2915	0.163	0.550	0.322	1.55	1.68	1.63	3
	77		0.206	0.2939	0.182	0.553	0.362	1.79	1.93	1.82	3
	78		1.119	0.3088	0.191	0.575	0.350	1.17	1.37	1.25	3
	79	1.017	1.138	0.3479	0.175	0.753	0.410	1.23	1.51	1.37	4
	80		1.141	0.3437	0.195	0.803	0.373	1.35	1.58	1.47	4
	81		1.148	0.3941	0.208	0.812	0.443	1.38	1.59	1.43	4
Butanol-2	95		0.179	0.2209	0.170	0.530	0.243	1.80	1.90	1.85	3
	96		0.192	0.2600	0.182	0.555	0.292	1.44	1.56	1.52	3
	97	0.104	0.195	0.2800	0.174	0.535	0.298	1.39	1.48	1.43	3
	98		0.210	0.3220	0.172	0.538	0.370	1.49	1.58	1.53	3
	100		1.108	0.2931	0.180	0.754	0.256	0.98	1.14	1.04	4
	101		1.119	0.3089	0.183	0.750	0.320	0.96	1.27	1.06	4
	102	1.017	1.119	0.3194	0.179	0.562	0.361	1.21	1.37	1.27	3
	103		1.141	0.3771	0.195	0.783	0.330	0.94	1.27	1.02	4
	104		1.145	0.3905	0.183	0.562	0.427	1.24	1.40	1.31	3

Fortsetzung von Tabelle 19.
Sekundäre Alkohole ohne Katalysator.

Alkohol

Nr.	w_0	w_m	a_0	$t-t_1$	Δ_1	$\Delta-\Delta_1$		k	k_m	V	Z	
115	0.104	0.168	0.1939	0.175	0.535	0.217	0.395	1.60	1.82	1.66	0.99	3
116		0.171	0.2030	0.174	0.532	0.220	0.410	1.51	1.58	1.54	0.99	3
117		0.176	0.2247	0.163	0.508	0.230	0.432	1.37	1.48	1.42	1.01	3
118		0.185	0.2408	0.175	0.527	0.277	0.477	1.46	1.63	1.54	1.03	3
119		0.186	0.2532	0.175	0.540	0.270	0.520	1.47	1.58	1.50	0.99	3
120	1.017	1.083	0.2102	0.150	0.745	0.160	0.480	0.99	1.36	1.12	0.98	4
121		1.091	0.2409	0.183	0.554	0.280	0.468	0.93	1.27	1.05	1.02	3
122		1.095	0.2391	0.154	0.725	0.190	0.450	0.97	1.16	1.07	0.98	4
123		1.107	0.2740	0.175	0.733	0.260	0.578	1.20	1.30	1.24	0.96	4

Pentanol-2

128	0.104	0.170	0.2223	0.148	0.425	0.137	0.265	0.365	1.32	1.38	1.35	0.87	3
129		0.180	0.2519	0.135	0.441	0.180	0.360	0.477	1.38	1.52	1.41	0.87	3
130		0.181	0.2524	0.140	0.433	0.260	0.420	0.595	1.23	1.78	1.39	0.92	3
131		0.186	0.2690	0.103	0.525	0.143	0.448	0.546	1.28	1.42	1.38	0.89	4
132	1.017	0.186	0.2996	0.123	0.395	0.203	0.444	0.668	1.20	1.28	1.23	0.89	3
133		1.069	0.1623	0.142	0.475	0.144	0.282	0.370	1.31	1.55	1.44	0.97	3
134		1.072	0.1620	0.179	0.574	0.172	0.294	0.361	1.27	1.57	1.43	1.01	3
135		1.101	0.2804	0.152	0.440	0.210	0.410	0.544	1.34	1.39	1.37	0.90	3
136	1.111	1.104	0.2734	0.141	0.682	0.220	0.520	0.586	1.29	1.45	1.35	0.90	4
137		1.110	0.2958	0.130	0.617	0.225	0.577	0.743	1.05	1.21	1.11	0.92	4
138		1.111	0.3090	0.140	0.438	0.244	0.448	0.612	1.31	1.58	1.38	0.87	3

Oktanol-2

Tabelle 20.

Tertiärer Alkohol [2-Methyl-Butanol-(2)].

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$		k	k_m	V	Z		
149			0.168	0.2227	0.171	0.554	0.205	0.500	0.558	1.16	1.78	1.41	0.99	3
150			0.179	0.2299	0.171	0.515	0.247	0.462	0.533	1.58	1.70	1.62	0.97	3
151			0.190	0.2590	0.136	0.590	0.230	0.521	0.618	1.36	1.49	1.45	0.97	4
152		0.104	0.194	0.2810	0.167	0.520	0.270	0.515	0.629	1.43	1.46	1.44	0.95	3
153			0.194	0.2837	0.165	0.519	0.282	0.550	0.677	1.40	1.42	1.41	0.96	3
154			0.199	0.3201	0.133	0.440	0.224	0.502	0.653	1.37	1.45	1.40	0.90	3
155			0.203	0.3020	0.188	0.551	0.335	0.577	0.730	1.23	1.42	1.32	0.96	3
156			1.103	0.2830	0.186	1.269	0.157	0.494	0.556	0.63	0.77	0.67	0.88	5
157			1.104	0.2515	0.267	1.422	0.235	0.495	0.555	0.62	0.90	0.71 _s	0.90	5
158			1.110	0.3260	0.267	0.800	0.244	0.470	0.665	0.62	0.75	0.66	0.87	3
159			1.112	0.3104	0.272	1.180	0.210	0.488	0.624	0.56	0.66	0.59	0.89	4
160		1.017	1.120	0.3091	0.275	1.113	0.255	0.530	0.639	0.69	0.80	0.76	0.87	4
161			1.120	0.3271	0.188	1.136	0.188	0.508	0.620	0.65	0.83	0.70	0.90	5
162			1.121	0.3220	0.275	1.105	0.247	0.563	0.675	0.68	0.72	0.71	0.87	4
163			1.122	0.3041	0.286	1.117	0.270	0.525	0.628	0.70	0.85	0.79	0.87	4
169			1.117	0.2777	0.187	0.562	0.290	0.437	0.537	1.30	1.80	1.52	0.88	3
170			1.117	0.2840	0.150	0.525	0.290	0.485	0.565	1.61	2.08	1.74	0.89	3
171	1066	1.017	1.118	0.2837	0.154	0.512	0.295	0.450	0.560	1.38	2.11	1.64	0.88	3
172			1.120	0.3197	0.133	0.500	0.245	0.485	0.611	1.37	1.67	1.46	0.89	3
173			1.137	0.3527	0.150	0.517	0.303	0.538	0.668	1.37	1.75	1.56	0.85	3

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

I. Die Grenzen der Veresterung.

Bildet man für jeden Alkohol das arithmetische Mittel der „ V “ ($= V_m$), so erhält man:

Alkohol	Zahl der Versuchs- reihen	V_m	Alkohol	Zahl der Versuchs- reihen	V_m
Äthanol	18	0.99	Pentanol-2	13	1.00
Propanol-(1)	15	1.00	2-Methylbutanol-(4)	11	1.02
Propanol-(2)	21	0.99	Oktanol-(1)	3	1.00
Butanol-(1)	12	1.00	Oktanol-(2)	21	0.90
Butanol-(2)	21	1.00	2-Methylbutanol-(2)	25	0.92
2-Methylpropanol-(1)	13	0.97			

Es beträgt daher das Gesamtmittel ohne bzw. mit Berücksichtigung der Zahl der Versuchsreihen 0.98 bzw. 0.97 und ohne die zwei letzten Alkohole in beiden Fällen 1.00¹⁹.

Es findet somit praktisch immer vollständige Veresterung statt. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Lösungen der Ameisensäureester dieser Alkohole sowohl in wasserarmer als auch in wasserreicher Ameisensäure selbst nach längerer Zeit keine Änderung des sofort nach Zusatz des Esters beobachteten Gefrierpunktes zeigten.

Mit Rücksicht auf diesen Befund war es wünschenswert, mit den hier benützten α_e und α_w in der oben beschriebenen Weise die Veresterungsgrenzen bei den von GERTRUD BRUNNER ausgeführten Versuchsreihen zu berechnen. Sie sind in der Tabelle 21 zusammengestellt. Die w_0 und w_m bzw. c bedeuten wieder Mole

¹⁹ Beim Oktanol-(2) wird für $c = 0$ bei $w_0 = 0.104$ bzw. 1.017 $V_m = 0.89$ bzw. 0.93 gefunden, für $c = 0.007$ $w_0 = 0.104$ $V_m = 0.89$, für $c = 0.0107$ $w_0 = 1.017$ $V_m = 0.90$, also praktisch die gleiche Veresterungsgrenze für wasserarme und wasserreichere, salzsäurehaltige und salzsäurefreie Ameisensäure. Sollte diese Grenze reell sein, so wären hier die „Konstanten der Versuchsreihen $k = k_1 + k_2 w_m$, also gleich den wahren Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten k_1 vermehrt um die mit der als konstant angenommenen mittleren Wasserkonzentration w_m multiplizierten Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten k_2 ; die k_1 wären dann um etwa 10% kleiner als die k . Beim 2-Methylbutanol-(2) wird dagegen einerseits für $w_0 = 0.104$ sowohl für $c = 0$ als auch für $c = 0.007$ $V_m = 0.96$ gefunden, also wohl praktisch vollständige Veresterung, andererseits für $w_0 = 1.017$ sowohl für $c = 0$ als auch für $c = 0.0107$ $V_m = 0.88$; sollte dieser Wert reell sein, so wäre die wahre Veresterungsgeschwindigkeitskonstante um 12% kleiner als die gefundene. Die Abweichungen übersteigen somit kaum die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Wasser bzw. Chlorwasserstoff pro kg reiner Ameisensäure, die k bzw. k_0 die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten mit und ohne Chlorwasserstoff, wobei nur Versuche mit annähernd gleicher Wasseranfangskonzentration verglichen werden.

Tabelle 21.

Alkohol	Versuchs- Temp.	Nr.	w_0	w_m	$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c}{k_0 \cdot c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	V_m
2-Methyl- propanol-(2)	15°	{ 97—101 }	0·119	{ 0·179	—	0·75	—	—	—	0·96
		{ 102—105 }		{ 0·194	568	1·75	308	411	176	0·98
		{ 106—109 }		{ 1·078	1·134	—	0·42	—	—	0·87
		{ 1—6 }	0·094	{ 0·176	—	2·5	—	—	—	0·94
		{ 7—9 }		{ 0·200	702	4·9	714	286	286	0·97
		{ 10, 11 }		{ 0·200	794	5·3 ₅	674	270	359	0·95
		{ 12, 38 ²⁰ }		{ 1·111	1·182	—	1·3	—	—	0·88
	25°	{ 39—44 }	0·094	{ 0·256	—	3·6	—	—	—	1·05
		{ 45, 46 }		{ 0·234	615	(6·5)	(1057)	(294)	(472)	1·11
		{ 47 }		{ 0·269	707	(7·2)	(1018)	(283)	(509)	1·07
		{ 48—70 }		{ 1·111	1·265	—	3·0 ₅	—	—	1·00
Äthyl- glykolykmono- formin		{ 71—74 }	0·119	{ 0·421	—	1·9	—	—	—	1·03
		{ 75, 76 }		{ 0·564	703	3·9	555	292	285	1·03
		{ 77—86 }		{ 1·111	1·451	—	1·3 ₅	—	—	0·97
Glycerin- diformin		{ 87, 88 }	0·119	{ 0·524	—	0·36	—	—	—	0·98
		{ 89, 90 }		{ 0·504	703	1·3 ₅	192	534	141	1·01
		{ 91—96 }		{ 1·503	—	0·29	—	—	—	0·93

Es findet somit auch bei allen von Frl. BRUNNER gemessenen Alkoholen vollständige oder praktisch vollständige Veresterung statt, so daß deren $k_{1m} + k_{2m} \cdot w_m$ (vgl. Anm. 19) mit den mittleren Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten k_{1m} — hier immer mit k_m bezeichnet — ganz oder fast ganz zusammenfallen und daher auch in der Tabelle 21 als k_m angeführt worden sind. Selbst die größte Abweichung der V_m , nämlich beim tertiären Butylalkohol in wasserreicherer Ameisensäure, übersteigt noch nicht die möglichen Fehlergrenzen²¹. Die mit Propanol-(2) in chlor-

²⁰ Bei Versuch Nr. 36 soll es $\Delta_0 = 1·362$ (statt 1·274) heißen, dementsprechend wird das „alt“ berechnete $V = 0·69$ (statt 0·81), das „neu“ berechnete 0·84.

²¹ Das seinerzeitige abweichende Ergebnis erklärt sich vor allem daraus, daß damals sowohl für Wasser als auch für alle Ester und Alkohole mit dem gleichen — in der Literatur angegebenen — $\alpha = 2·77$ gerechnet worden ist, womit die damaligen Kontrollbestimmungen für Wasser noch

wasserstoffhaltiger Ameisensäure erhaltenen k -Werte sind eingeklammert, weil sie, wie der Vergleich mit den hier bei 15° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, sicher zu klein sind.

II. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen ohne Katalysator vom Wassergehalte.

Ordnet man die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Versuchsreihen ohne Katalysator nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

a) Primäre Alkohole.

1. Äthanol.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.198-0.234$$

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	Mittelwerte
w_m . . .	0.198	0.212	0.215	0.222	0.223	0.226	0.234	0.219
k_m . . .	6.1	6.7	7.5	5.7	6.2	6.9	6.1	6.5

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.091-1.141$$

Versuch Nr.	8	9	10	11	12	13
w_m	1.091	1.109	1.111	1.116	1.119	1.120
k_m	4.1	5.0	4.7	4.2	4.7	4.7

Versuch Nr.	14	15	16	17	18	Mittelwerte
w_m	1.123	1.125	1.129	1.141	1.141	1.120
k_m	4.5	4.6	4.4	4.6	4.8	4.6

annähernd ($M = 18.6$, mit $\alpha_w = 2.44$ würde man 16.8 finden) und für Ameisensäureäthylester in der wasserreicheren Ameisensäure ($w = 1.1$) gut übereinstimmen, hier dagegen, wie erwähnt, nur in letzterer für die Ester mit dem nur wenig verschiedenen Werte 2.72, in wasserarmer aber mit 2.52, vor allem aber für Wasser durchwegs mit 2.44. — Die größten Abweichungen vom Werte 1 zeigen die V_m , wie erwähnt, nunmehr beim tertiären Butylalkohol in wasserreicherem Alkohol, doch dürften auch sie kaum reell sein, wie wenigstens der eine der beiden hier angeführten Kontrollversuche (Nr. 174) mit $V = 0.99$ zeigt. Sollten sie aber reell sein, so wäre hier die Veresterungskonstante $k_1 = 0.37$ und die Gleichgewichtskonstante für die Esterbildung im Mittel aus den Versuchen Nr. 106 — 109 $k = \frac{e_\infty \cdot w_\infty}{s_\infty \cdot a_\infty} = 0.40$, wenn e_∞ , w_∞ , s_∞ und a_∞ die Zahlen der im Gleichgewicht im Liter Lösung vorhandenen Mole Ester, Wasser, Säure und Alkohol bedeuten. Der Wert 0.4 ist noch immer auffallend klein und ließe sich wohl nur in der seinerzeit (l. c. S. 366/67 bzw. 114/15) besprochenen Weise erklären.

2. Propanol-1.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.185-0.221$$

Versuch Nr. 19	20	21	22	23	24	25	Mittelwerte
w_m . . .	0.185	0.199	0.205	0.209	0.210	0.216	0.206
k_m . . .	5.6	6.2	6.3	6.1	5.7	5.3	6.0

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.106-1.142$$

Versuch Nr.	26	27	28	29	30
w_m	1.106	1.109	1.110	1.111	1.122
k_m	4.5	4.6	4.1	4.2	4.5

Versuch Nr.	31	32	33	Mittelwerte
w_m	1.131	1.139	1.142	1.121
k_m	4.1	4.0	4.5	4.3

3. Butanol-1.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.178-0.229$$

Versuch Nr. 34	35	36	37	38	39	40	Mittelwerte
w_m . . .	0.178	0.200	0.203	0.209	0.222	0.229	0.210
k_m . . .	6.5	6.7	6.5	5.9	5.7	6.6	6.2

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.112-1.149$$

Versuch Nr.	41	42	43	44	45	Mittelwerte
w_m	1.112	1.122	1.131	1.135	1.149	1.139
k_m	3.9	4.0	3.8	3.6	4.2	3.9

4. 2-Methylpropanol-1.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.176-0.216$$

Versuch Nr.	46	47	48	49	50	51	Mittelwerte
w_m . . .	0.176	0.188	0.198	0.203	0.206	0.216	0.198
k_m . . .	5.3	5.6	5.9	5.0	5.9	5.3	5.5

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.108-1.154$$

Versuch Nr. 52	53	54	55	56	57	58	Mittelwerte
w_m . . .	1.108	1.108	1.112	1.114	1.115	1.135	1.121
k_m . . .	4.8	4.4	3.9	4.2	4.1	4.4	4.3

5. 2-Methylbutanol-4.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.200-0.225$$

Versuch Nr.	59	60	61	62	63	64	Mittelwerte
w_m . . .	0.200	0.205	0.206	0.215	0.223	0.225	0.212
k_m . . .	5.0	6.0	5.7	6.0	6.0	5.3	5.7

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.101-1.142$$

Versuch Nr.	65	66	67	68	69	Mittelwerte
w_m	1.101	1.111	1.120	1.135	1.142	1.122
k_m	3.9	4.5	3.9	3.9	3.8	4.0

6. Oktanol-1.

$$w_0 = 0.104,$$

$$w_0 = 1.017$$

Versuch Nr.	70	Versuch Nr.	71	72	Mittelwerte
w_m	0.177	w_m	1.078	1.092	1.085
k_m	4.9	k_m	4.3	4.1	4.1

b) Sekundäre Alkohole.

1. Propanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.184-0.206$$

Versuch Nr.	73	74	75	76	77	Mittelwerte
w_m	0.184	0.191	0.195	0.203	0.206	0.196
k_m	1.85	1.88	1.75	1.63	1.82	1.79

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.119-1.148$$

Versuch Nr.	78	79	80	81	Mittelwerte
w_m	1.119	1.138	1.141	1.148	1.137
k_m	1.25	1.37	1.47	1.43	1.38

2. Butanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.172-0.210$$

Versuch Nr.	94	95	96	97	98	Mittelwerte
w_m	0.172	0.179	0.192	0.195	0.210	0.190
k_m	1.54	1.85	1.52	1.43	1.53	1.57

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.079-1.145$$

Versuch Nr.	99	100	101	102	103	104	Mittelwerte
w_m	1.079	1.108	1.119	1.119	1.141	1.145	1.119
k_m	1.16	1.04	1.06	1.27	1.02	1.31	1.14

3. Pentanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.168-0.186$$

Versuch Nr.	115	116	117	118	119	Mittelwerte
w_m	0.168	0.171	0.176	0.185	0.186	0.177
k_m	1.66	1.54	1.42	1.54	1.50	1.53

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.083-1.107$$

Versuch Nr.	120	121	122	123	Mittelwerte
w_m	1.083	1.091	1.095	1.107	1.094
k_m	1.12	1.05	1.07	1.24	1.12

4. Oktanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.170-0.186$$

Versuch Nr.	128	129	130	131	132	Mittelwerte
w_m	0.170	0.180	0.181	0.186	0.186	0.181
k_m	1.35	1.41	1.39	1.38	1.23	1.35

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.069-1.111$$

Versuch Nr.	133	134	135	136	137	138	Mittelwerte
w_m . . .	1.069	1.072	1.101	1.104	1.110	1.111	1.095
k_m . . .	1.44	1.43	1.37	1.35	1.11	1.38	1.35

c) Tertiärer Alkohol.

2-Methylbutanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.168-0.203$$

Versuch Nr.	149	150	151	152	153	154	155	Mittelwerte
w_m . . .	0.168	0.179	0.190	0.194	0.194	0.199	0.203	0.190
k_m . . .	1.41	1.62	1.45	1.44	1.41	1.40	1.32	1.44

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.103-1.122$$

Versuch Nr.	156	157	158	159	160
w_m	1.103	1.104	1.110	1.112	1.120
k_m	0.67	0.72	0.66	0.59	0.76

Versuch Nr.	161	162	163	Mittelwerte
w_m	1.120	1.121	1.122	1.114
k_m	0.70	0.71	0.79	0.70

In Prozenten der für $w_0 = 0.104$ erhaltenen Konstanten findet man:

a) Primäre Alkohole.

1. Äthanol.

2. Propanol-1.

w_0	k_m	%	w_0	k_m	%
0.104	6.5	100	0.104	6.0	100
1.017	4.6	71	1.017	4.3	72

3. Butanol-1.

w_0	k_m	%
0·104	6·2	100
1·017	3·9	63

4. Methylpropanol-1.

w_0	k_m	%
0·104	5·5	100
1·017	4·3	78

5. 2-Methylbutanol-4.

w_0	k_m	%
0·104	5·7	100
1·017	4·0	70

6. Oktanol-1.

w_0	k_m	%
0·104	4·9	100
1·017	4·2	86

b) Sekundäre Alkohole.

1. Propanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·79	100
1·017	1·38	77

2. Butanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·57	100
1·017	1·14	73

3. Pentanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·53	100
1·017	1·12	73

4. Oktanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·35	100
1·017	1·35	100

c) Tertiärer Alkohol.

2-Methylbutanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·44	100
1·017	0·70	49

Bei allen Alkoholen, mit Ausnahme von Oktanol-2, bei dem sich überhaupt kein Wassereinfluß erkennen läßt, wird somit durch Wasserzusatz die Veresterungsgeschwindigkeit verkleinert. Am ausgeprägtesten zeigt sich dies beim tertiären Amylalkohol, bei dem die Erhöhung des mittleren Wassergehaltes von 0·19 auf 1·11 eine Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten im Mittel um 51% bewirkt. Durch eine ähnliche Erhöhung des mittleren Wassergehaltes werden bei den primären Alkoholen die Geschwindigkeitskonstanten im Mittel um 27%, bei den sekundären um 19%, bzw. ohne Oktanol-2 um 25% verringert.

Die Geschwindigkeitskonstanten der primären Alkohole verhalten sich im Mittel zu denen der sekundären und tertiären bei den Versuchen in wasserärmerer Ameisensäure wie 1 : 0·27 : 0·25, bei jenen in wasserreicherer Säure wie 1 : 0·30 : 0·17.

Ähnlich findet GERTRUD BRUNNER in Ameisensäure bei 25°, daß Erhöhung des Wassergehaltes von 0·3 auf 1·4 Mole pro *l* die Konstanten beim tertiären Butylalkohol um 46%, bei den sekundären Alkoholen, dem Isopropylalkohol und dem 1,3-Glyzerindiformin, um 15% bzw. 21% und beim primären Alkohol, dem Glykolmonoformin, um 30% verkleinert. Die verzögernde Wirkung des Wassers ist somit ebenso wie hier beim tertiären Alkohol zweifellos am größten.

In Essigsäure fand W. HAAS bei Methyl- und Äthylalkohol keinen Wassereinfluß, R. RAFF bei den von ihm veresterten primären Alkoholen eine Verringerung der Konstanten um 6%, bei den sekundären Alkoholen um 22%.

III. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorwasserstoff und Wassergehalte.

Bezeichnen wieder k_c bzw. k_0 die Mittelwerte der Konstanten mit und ohne Katalysator, so ergibt sich:

a) $w_0 = 0\cdot104$

Propanol-2.

$c\cdot10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·79	—	—	—	—
695	7·7	1108	850	4·30	619

Butanol-2.

$c\cdot10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·57	—	—	—	—
695	7·0	1007	781	4·46	642

Oktanol-2.

$c\cdot10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·35	—	—	—	—
679	5·9	869	670	4·37	644

2-Methylbutanol-2.

$c\cdot10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·44	—	—	—	—
695	3·85	554	347	2·67	384

b) $w_0 = 1.017$

Propanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.38	—	—	—	—
717	2.85	397	205	2.06	287

Butanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.14	—	—	—	—
717	2.81	392	233	2.46	343

Pentanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.12	—	—	—	—
1066	2.98	280	175	2.66	250

Oktanol-2

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.35	—	—	—	—
1066	3.73	359	225	2.76	259

2-Methylbutanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	0.70	—	—	—	—
1066	1.58	148	82.5	2.26	212

Aus obiger Zusammenstellung erkennt man, daß die Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen in wasserärmerer Ameisensäure durch einen Chlorwasserstoffgehalt von zirka 0.007 Molen, bzw. umgerechnet auf einen solchen von einem Mole pro *kg* Säure bei den sekundären Alkoholen auf das 4.4-, bzw. 635fache, beim tertiären Amylalkohol auf das 2.7-, bzw. 384fache erhöht werden.

Aus den Messungen von G. BRUNNER ergibt sich, wie Tabelle 21 zeigt, bei 25° für Glyzerindiformin die Verhältniszahl 534, für Propanol-(2) dagegen im Mittel nur 288, also viel zu klein im Vergleich zu den hier für sekundäre Alkohole gefundenen Werten. Dies zeigt gleichfalls, daß, wie erwähnt, die von G. BRUNNER in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure bei Pro-

panol-(2) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sicher zu klein sind. Für den tertiären Butylalkohol ergibt sich aus ihren Messungen bei 25° bzw. 15° 278 bzw. 411, welcher letzterer Wert gut vergleichbar ist mit dem hier, wie eben erwähnt, für 15° für den tertiären Amylalkohol gefundenen 384.

In wasserreicherer Ameisensäure bewirken 0·007 bzw. 0·011 Mole Chlorwasserstoff eine Erhöhung der Konstanten bei den sekundären Alkoholen auf das 2·3 bzw. 2·7fache, beim tertiären Amylalkohol erst 0·011 Mole Chlorwasserstoff auf das 2·3fache. Umgerechnet auf ein Mol Chlorwasserstoff pro *kg* Säure erhält man für die sekundären Alkohole hier die Verhältniszahl 285, für die tertiären 212. In Essigsäure bei 25° fand dagegen RAFF für die hier untersuchten sekundären Alkohole für $w_0 = 0·112$ bzw. 1·100 $Q_2 = \frac{k_c}{k_0 \cdot c} = 1100—2000$ bzw. 2400—3500, also eine weit stärkere Beschleunigung durch den Katalysator.

Wasserzusatz wirkt bei den Versuchen in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure sehr stark verzögernd, was einigermaßen auffällt, da RAFF und, wie noch nicht veröffentlichte Versuche zeigen, auch SCHWEBEL in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure die entgegengesetzte Wirkung des Wassers beobachtet haben.

Setzt man die für $w_0 = 0·104$ ermittelten Mittelwerte von $\frac{k_c - k_0}{c}$ bzw. $k_m/c = 100\%$, so erhält man:

Propanol-2.					Butanol-2.				
w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%	w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%
0·104	845	100	1108	100	0·104	882	100	1007	100
1·017	205	24	397	36	1·017	233	26	392	39

Oktanol-2.					Methyl-2-butanol-2				
w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%	w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%
0·104	679	100	869	100	0·104	347	100	554	100
1·017	225	33	359	41	1·017	82·5	24	148	27

Der verzögernde Einfluß des Wassers ist somit bei den Versuchen in katalysierter Ameisensäure weitaus größer als bei denen in unkatalysierter Säure. Eine Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0·1 auf 1·0 verringert die $\frac{k_c - k_0}{c}$ bzw. k_m/c bei den sekundären Alkoholen im Mittel um 72%, bzw. 61%, beim tertiären

Amylalkohol um 76 %, bzw. 73 %, also die $\frac{k_c - k_0}{c}$ bei allen hier untersuchten Alkoholen innerhalb der Fehlergrenzen gleich stark, nämlich auf etwa ein Viertel.

Beim Oktanol-2 fällt auf, daß in den Versuchen ohne Katalysator Wasserzusatz keinen Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit hat, während bei den katalysierten Versuchen die $\frac{k_c - k_0}{c}$ bzw. k_m/c bei Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0.1 auf 1.0 um 67 %, bzw. 59 % verkleinert werden.

IV. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur des Alkohols.

In chlorwasserstofffreier Ameisensäure zeigen die normalen primären Alkohole, Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol und — wenigstens in wasserreicherer Ameisensäure — Oktylalkohol, untereinander keine wesentlichen Unterschiede in der Veresterungsgeschwindigkeit, doch wird diese, wie zu erwarten war, bei ersterem sowohl in wasserarmer als auch in wasserreicher Ameisensäure am größten gefunden. Durch Verzweigung der Kette wird sie, wie ein Vergleich von Butanol-1 mit 2-Methylpropanol-1 zeigt, wenigstens in wasserarmer Ameisensäure um etwa 10 % verringert. Die primären Alkohole verestern ungefähr viermal rascher als die hier untersuchten sekundären Alkohole, letztere aber auffallenderweise in wasserarmer Säure nicht rascher, in wasserreicherer nur um etwa 60—100 % rascher als der hier gemessene tertiäre Amylalkohol. Bei den sekundären Alkoholen zeigt Propanol-2 in wasserarmer, bzw. wasserreicher Säure eine um 14 %, bzw. 22 % höhere Geschwindigkeitskonstante als Butanol-2, dieses ungefähr die gleiche wie Pentanol-2. Oktanol-2 verestert in wasserarmer Ameisensäure um 25 % langsamer als Propanol-2, in wasserreicherer Säure ungefähr gleich schnell.

Es fällt auf, daß die Geschwindigkeitskonstanten des tertiären Amylalkohols bei beiden Wassergehalten fast doppelt so groß sind wie die des tertiären Butylalkohols²². Reduziert auf gleiche Salzsäurekonzentration ist für $w_0 = 0.1$ bzw. 1.0 die Geschwindigkeitskonstante von Propanol-2 um etwa 10 % größer, bzw. ebenso groß wie die des Butanols-2, die des letzteren um

²² Vgl. KAILAN und BRUNNER l. c.

etwa 15% bzw. 10% größer als die des Oktanols-2 und die dieses Alkohols um 57% bzw. 142% größer als die des tertiären Amylalkohols. Auffallenderweise wird die Geschwindigkeitskonstante von Pentanol-2 in wasserreicherer Ameisensäure sowohl mit als auch ohne Katalysator um etwa 20% kleiner gefunden als die des Oktanols-2.

V. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten des Propanols - (2).

Für den Isopropylalkohol wird hier bei 15° bei $w_m = 0.196$, bzw. 1.137 $k_m = 1.79$, bzw. 1.38 gefunden, bei 25° dagegen von Frl. G. BRUNNER bei $w_m = 0.256$, bzw. 1.265 $k_m = 3.6$, bzw. 3.05 . Es werden also durch eine Temperaturerhöhung von 10° die Geschwindigkeitskonstanten etwas mehr als verdoppelt, zumal bei Berücksichtigung des in beiden Fällen etwas höheren mittleren Wassergehaltes bei 25°. Der Temperaturkoeffizient ist in wasserarmer und wasserreicherer Ameisensäure praktisch gleich groß. Dies hatte G. BRUNNER auch beim tertiären Butylalkohol beobachtet, nur war dort durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 15° auf 25° ungefähr Verdreifachung der Geschwindigkeitskonstanten eingetreten und bloß bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff etwa Verdoppelung.

Über den Temperaturkoeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit des Isopropylalkohols bei Anwesenheit von Salzsäure läßt sich dagegen nichts aussagen, da die diesbezüglich von G. BRUNNER bei 25° ausgeführten drei Messungen²³ offenbar durch Versuchsfehler entstellt sind, denn sie zeigen bei ungefähr gleicher Chlorwasserstoffkonzentration keine höheren Konstanten als die von Herrn FRIEDMANN bei 15° angestellten.

VI. Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten in Essigsäure bei 25°.

Bezeichnet man mit $(A/E)_0$, bzw. $(A/E)_c$ das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in Ameisensäure bei 15° und in Essigsäure bei 25° ohne, bzw. mit Chlorwasserstoff, so erhält man:

²³ Sie konnten wegen der sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° erst bei einem Umsatze von 94—97% ausgeführt werden und sind daher äußerst unsicher.

Prim. Alkohole	Äthanol		Pro- panol-(1)		Butanol-(1)		Methyl- propanol- -(1)		2-Methyl- butanol-(4)		Oktanol- -(1)	
w_0	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1
$(A/E)_0 \cdot 10^3$. .	7.7	5.5	6.4	5.2	5.6	3.9	5.9	5.4	5.5	3.8	4.8	4.6
Sek. Alkohole	Propanol-(2)		Butanol-(2)		Pentanol-(2)		Oktanol-(2)					
w_0	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1				
$(A/E)_0 \cdot 10^3$. .	8.7	7.2	6.8	5.9	6.4	7.2	6.0	8.6				
$(A/E)_e \cdot 10^3$. .	2.7	0.59	3.1	0.85	—	0.56	2.8	0.82				

Ohne Katalysator sind also die Geschwindigkeitskonstanten in Ameisensäure bei 15° bei den primären Alkoholen für $w_0 = 0.1$, bzw. 1 4800—7700-, bzw. 3800—5500-, bei den sekundären 6000- bis 8700-, bzw. 5900—8600mal größer als in Essigsäure bei 25°.

Beim kleineren Wassergehalt nehmen die Verhältniszahlen mit steigendem Molekulargewicht sowohl bei den primären als auch bei den sekundären Alkoholen ab, beim größeren Wassergehalt läßt sich ein solcher Einfluß nicht erkennen.

Mit Chlorwasserstoff sind die linear auf gleiche Katalysatorkonzentration reduzierten Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Alkohole in Ameisensäure bei 15° für $w_0 = 0.1$, bzw. 1 2700—3100-, bzw. 600—800mal größer als in Essigsäure bei 25°. Die sehr viel kleineren Verhältniszahlen in den wasserreicheren Medien ergeben sich daraus, daß die Veresterungsgeschwindigkeiten dieser Alkohole bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff bei Erhöhung des Wassergehaltes in Ameisensäure sinken — u. zw. verhältnismäßig etwa ebenso stark wie ohne Chlorwasserstoff —, in Essigsäure dagegen steigen.

Dieses entgegengesetzte Verhalten dürfte so zu erklären sein, daß die Salzsäure schon in der wasserarmen Ameisensäure vollständig dissoziiert war, zumal sie höchstens 0.01 normal war, so daß Wasserzusatz nur verzögernd, und zwar ebenso stark wie ohne Katalysator wirken mußte, in der wasserarmen Essigsäure dagegen nicht, zumal hier mit Salzsäurekonzentrationen bis zu 0.08 Molen pro Liter gearbeitet wurde, so daß die bei Wasserzusatz eintretende Erhöhung des Dissoziationsgrades die verzögernde Wirkung überkompensieren konnte. Reduziert man auf gleiche Temperatur, so findet man, daß die oben genannten Alkohole ohne Chlorwasserstoff in Ameisensäure 15.000—20.000-, mit Chlorwasserstoff beim kleineren Wassergehalt 8000—10.000-, beim größeren etwa 2000mal rascher verestern als in Essigsäure. Dieser

außerordentlich große Unterschied kann nicht allein durch die Verschiedenheit der Reaktion und des Mediums erklärt werden, sondern ist wohl auch darauf zurückzuführen, daß die Wasserstoffionenkonzentration ohne bzw. mit Chlorwasserstoff in der Ameisensäure absolut bzw. relativ viel größer ist als in der Essigsäure. Damit stimmt auch überein, daß die Verhältniszahlen beim Zusatz von Chlorwasserstoff beim kleineren Wassergehalt auf die Hälfte, beim größeren auf ein Zehntel zurückgehen. Das heißt Zusatz der gleichen Menge von Chlorwasserstoff, also, wenigstens beim größeren Wassergehalt, wohl auch annähernd von Wasserstoffionen²⁴ ist in der Ameisensäure relativ weniger wirksam als in der Essigsäure, da erstere schon an sich davon viel mehr enthält als letztere²⁵. Anders liegen die Verhältnisse beim tertiären Butylalkohol; dieser wird, wie die Messungen von G. BRUNNER, bzw. R. RAFF ergeben haben, bei 25° in Ameisensäure von $w_m = 0.200$, $c = 0.0075$ rund 300.000mal rascher verestert als in Essigsäure von $w_m = 0.128$, $c = 0.0157$ oder reduziert auf die gleiche Salzsäurekonzentration mehr als 600.000mal rascher. Daß hier das Verhältnis etwa sechzigmal größer ist als bei den sekundären Alkoholen, kann nur durch die Verschiedenheit der Reaktionsbedingungen bewirkt sein: Die sterische Hinderung kommt in diesem Falle gegenüber der größeren Essigsäuremolekel weit mehr zur Geltung als gegenüber der Ameisensäuremolekel.

²⁴ Nach den Leitfähigkeitsmessungen von SCHLESINGER, MARTIN und COLEMAN (Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 1589) ist — klassisch gerechnet — 0.008 norm. Salzsäure in Ameisensäure bei 25° zu etwa 90% dissoziiert.

²⁵ Bei 25° beträgt das spezifische Leitvermögen der Essigsäure 0.5 bis $1.5 \cdot 10^{-7}$ (HOPFGARTEN, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 120, 1911, S. 1), das der Ameisensäure $6.2 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm (SCHLESINGER, MARTIN und COLEMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 1589). Da nun die letzteren Autoren für das Grenzleitvermögen von Chlorwasserstoff in Ameisensäure 80 rez. Ohm angeben, findet man, wenn man in erster Annäherung das Grenzleitvermögen des Formations gleich dem des Chlorions setzt, daß im Liter Ameisensäure vom obigen spezifischen Leitvermögen $8 \cdot 10^{-4}$ Mole und im kg $6.5 \cdot 10^{-4}$ Mole dissoziiert sein müssen. Daraus ergibt sich, daß bei den hier gemessenen Alkoholen in wasserarmer Ameisensäure rund ein Drittel der k_0 auf die Wirkung der von dieser Säure herrührenden Wasserstoffionen zurückzuführen ist. So findet man beim Butanol-

(2) $\frac{k_c - k_0}{c} = 781$; $6.5 \cdot 10^{-4} \cdot 781 = 0.51 = 33\%$ von 1.57. Dagegen kann die Wirkung der von reiner Essigsäure herrührenden Wasserstoffionen vernachlässigt werden, da ihr spezifisches Leitvermögen hundertmal kleiner ist als das der Ameisensäure.

D. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten bei 15° von Äthanol, Propanol-1, Butanol-1, 2-Methylpropanol-1, 2-Methylbutanol-4, Oktanol-1, Propanol-2, Butanol-2, Pentanol-2, Oktanol-2 und 2-Methylbutanol-2 in wasserarmer und wasserreicherer Ameisensäure — die der fünf letzten Alkohole auch bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff — durch Messung der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet.

Für die Lösungen von Benzol, Benzoesäure, Chloroform und von einigen Ameisensäureestern in Ameisensäure werden die scheinbaren kryoskopischen Konstanten ermittelt und vom Wassergehalt der letzteren abhängig gefunden. Beträgt dieser nur 0.1 Mol pro *kg*, so sind sie durchwegs kleiner als der aus der von ZANNINOVICH-TESSARIN beobachteten Schmelzwärme berechnete Wert 2.73. Für Lösungen von 0.3 bis 2.1 Molen Wasser pro *kg* Ameisensäure ergibt sich, unabhängig von der Konzentration des Wassers, für dieses eine molare Depression von 2.44°.

Die hier untersuchten Alkohole zeigen, ebenso wie die seinerzeit von G. BRUNNER gemessenen, praktisch vollständige Veresterung.

Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt mit und ohne Chlorwasserstoff eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten.

Diese sind bei den hier untersuchten primären Alkoholen innerhalb der weiten Fehlergrenzen ungefähr gleich groß und etwa viermal größer als die der hier gemessenen sekundären Alkohole, die der letzteren aber nur in wasserreicherer und in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure ungefähr doppelt so groß wie die des tertiären Amylalkohols, in chlorwasserstofffreier, wasserarmer Ameisensäure aber höchstens um ein Viertel größer.

Reduziert auf gleiche Temperatur verestern die hier untersuchten primären und sekundären Alkohole ohne Chlorwasserstoff in Ameisensäure 15.000—20.000-, mit Chlorwasserstoff beim kleineren Wassergehalt 8000—10.000-, beim größeren etwa 2000-mal rascher als in Essigsäure.

Der gelbe Dahlienfarbstoff

Von

LEOPOLD SCHMID und LUDWIG HASCHEK

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

Bisher¹ wurde nachgewiesen, daß in den Blüten der gelben Dahlien (Skagerrak) Apigenin und ein zweiter Farbstoff der gleichen Bruttoformel wie das Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ enthalten ist. 2 OH-Gruppen waren durch Methylierung, 3 OH-Gruppen durch die ZEREWITINOFF-Reaktion nachzuweisen. Der *p*-Oxybenzoesäurerest ist am Aufbau des Farbstoffes beteiligt. Durch diesen Befund war nur über einen Teil des Moleküls Aufschluß gewonnen. Es wurde daher bei den folgenden Versuchen besonders nach phenolischen Spaltstücken gesucht, für deren Bildung ein milder Kaliabbau erforderlich war.

Das einzige faßbare Phenol wurde durch Analyse, Molekulargewicht, Schmelz- und Mischschmelzpunkt 106—107° als *p*-Oxyazetophenon erkannt. Es stammt natürlich aus der gleichen Molekülhälfte wie die *p*-Oxybenzoesäure und sagt bezüglich der Farbstoffkonstitution nicht mehr aus wie diese.

Um den Abbau am Methylfarbstoff studieren zu können, mußte dessen Darstellung verbessert werden. Das gelang durch CH_2N_2 -Behandlung, wobei er in 60%iger Ausbeute resultierte, gegenüber 10% mit Dimethylsulfat. Spaltung mit 20%iger Kalilauge führte zum *p*-Methoxy-azetophenon, wie Fp. = 38°, Verbrennung und Methoxylbestimmung zeigten. Auch daraus läßt sich nicht mehr folgern, als daß der Farbstoff nicht als Flavonol vorliegt, da in diesem Falle nicht die Methylgruppe des Azetophenons auftreten dürfte.

Ein zweiter phenolischer Körper ließ sich nach Hochvakuumdestillation zwischen 190 und 195° als schwach gefärbtes Öl isolieren. Dieses war OCH_3 -haltig, doch ließen seine Analysen keine stöchiometrischen Beziehungen erkennen.

Hydrierungen mit Pd und mit Pt verliefen negativ. Demzufolge war eine Chalkonstruktur ausgeschlossen.

¹ Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 32, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 32.

Das Studium der Azetylierung brachte nun eine Wendung in der Sache. Während die Behandlung mit Essigsäureanhydrid zwecks Darstellung des Azetylderivates bei Apigenin und anderen Flavonen oft mit Erfolg zur Isolierung und Reindarstellung vorgenommen wird, schien sie hier zunächst zu versagen². Hingegen führte die Essigsäureanhydrid-Behandlung in Gegenwart von Pyridin quantitativ zu einem Triazetylprodukt vom Schmelzpunkt 182°. Dieser Schmelzpunkt fiel durch die Ähnlichkeit mit dem des Azetyl-apigenins auf. Der Azetylfarbstoff war nun normal verseifbar zu

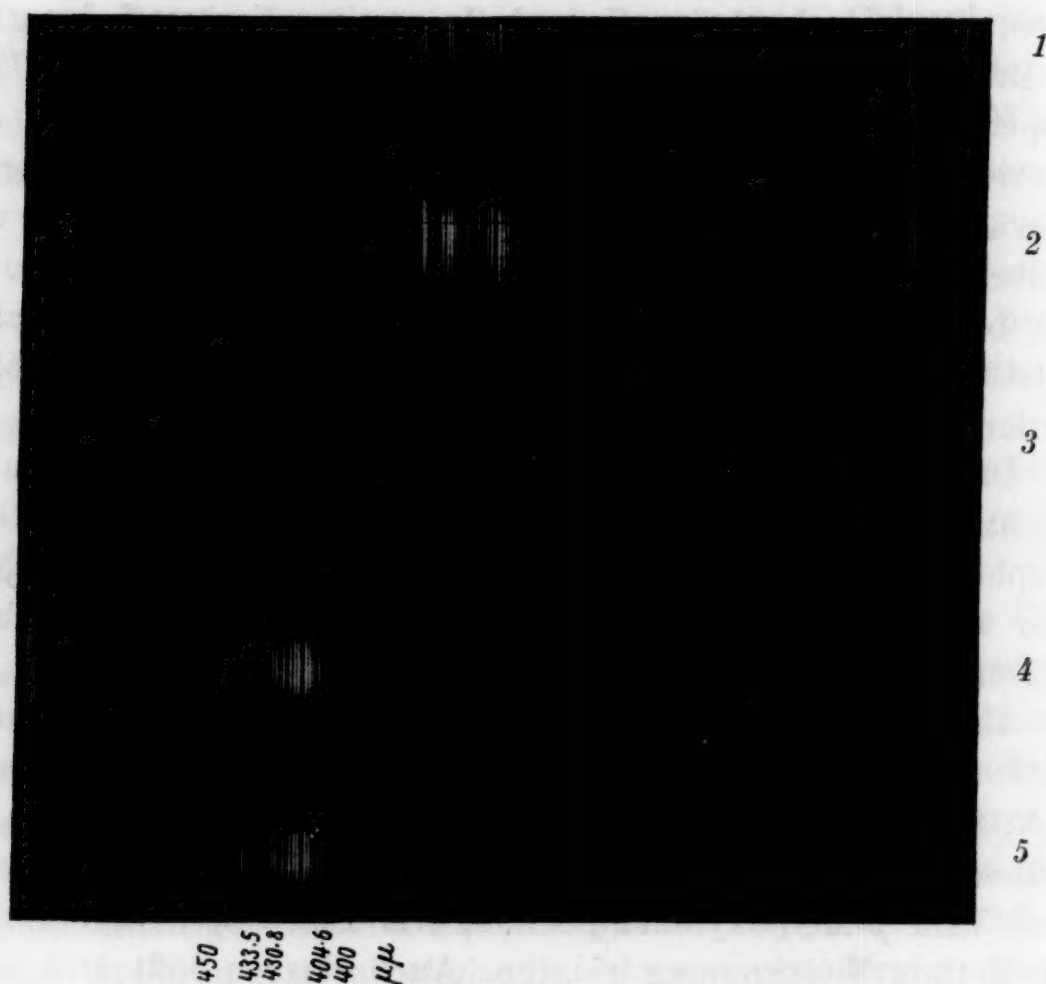


Fig. 1.

1 Eisenspektrum, 2 Küvette mit Alkohol, 3 Dahlia II,
4 verseifter Azetylfarbstoff, 5 Apigenin.

einem Farbstoff, der, vom Ausgangsprodukt verschieden, doch mit Apigenin identisch war. Das Verseifungsprodukt gab nicht mehr die für die Dahlie charakteristische Rotfärbung mit Lauge, sondern deutlich Gelbfärbung. Rein äußerlich schon zeigt das Verseifungsprodukt nicht das satte Gelb der Dahlienblüten, sondern das matte Gelb des Apigenins. Auch der Zersetzungspunkt entspricht dem

² SCHMID und SEEBALD, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 37.

des Apigenins. Weitere Identifizierung erfolgte auf optischem Wege. Im folgenden sei der mit Apigenin isomere, sattgelbe zweite Dahlienfarbstoff als Dahlia II bezeichnet. Die Untersuchungen mit dem Spektrophotometer nach KÖNIG-MARTENS an alkoholischen Farbstofflösungen zeigten schon im sichtbaren Spektrum Identität des Verseifungsproduktes mit Apigenin und Verschiedenheit gegenüber Dahlia II. Da die Unterschiede im Absorptionsverhalten jedoch im Violett lagen, wo eine quantitative Messung mit dem Photometer nicht möglich war, so wurde unter Benutzung eines Gitterspektrographen das Eisenspektrum von Gelbgrün bis zum kurzwelligen Ultraviolett photographiert und in den Strahlengang Quarzküvetten mit Farbstofflösungen eingeschaltet.

Dahlia II zeigt Beginn der Absorption bereits bei 450 μ , welche bei zirka 430 μ vollständig wird und bleibt bis zu den kürzesten in Luft photographierbaren Wellenlängen. Der verseifte Azetylfarbstoff und Apigenin absorbieren beide das Ultraviolett, lassen aber von rund 405 μ angefangen das Violett und den Rest des sichtbaren Teiles ungeschwächt hindurch.

Zwischen den Aufnahmen besteht also der Unterschied, daß die Absorption für Dahlia II ungefähr bei 450 μ einsetzt, bei 430 μ vollständig wird, während Apigenin und verseifter Azetyl-Dahlia II erst vom 400 μ ab gegen UV absorbieren.

Nach diesem Ergebnis des Azetylierungsversuches erhob sich die weitere Frage, ob diese Art der Umwandlung von Dahlia II in Apigenin nicht auch auf anderem Wege eintreten kann. Dies schien sehr wahrscheinlich, da das Methylierungsprodukt von Dahlia II und jenes von Apigenin die nahe beieinanderliegenden Schmelzpunkte von 175.5° und 170—171° zeigten. Eine Mischprobe, welche keine Depression zeigte, gab die erste Stütze dafür. Zur weiteren Bestätigung wurde Methyl-Dahlia II durch Jodwasserstoff entmethyliert. Der dadurch entstandene Farbstoff war verschieden von Dahlia II, also vom Ausgangsmaterial, und dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt zufolge identisch mit Apigenin.

Es fragt sich erstens, in welcher Etappe die beiden Farbstoffe ineinander umgewandelt wurden, zweitens, wodurch unterscheiden sie sich.

Zu 1 ist zu bemerken, daß sich die Umwandlung während des Azetylierungs- und Methylierungsvorganges vollzogen haben dürfte; denn aus Pyridin und aus Äther allein, in welchen Lösungsmitteln die Umsetzungen erfolgten, war Dahlia II immer in seiner ursprünglichen Form zurückzugewinnen.

Was die zweite Frage betrifft, so hat die Annahme eines Dimorphismus sehr viel für sich, da nach der überaus schonenden Methylierung mit Diazomethan schon Dimethyl-Apigenin vorliegt. Der Annahme eines Dimorphismus steht aber entgegen, daß in diesem Fall als phenolisches Abbauprodukt nach der Kalispaltung Phlorogluzin hätte leicht gefunden werden müssen, was aber nach keinem Abbauersuch nachweisbar war.

Die Annahme, daß es sich um stellungsisomere Verbindungen handle, sollte durch Synthese geprüft werden. Wir sehen aber von einer Beschreibung dieser Versuche ab, da die notwendigen Zwischenstufen zum Aufbau eines solchen Produktes mit so geringen Ausbeuten verliefen, daß Entscheidendes nicht ausgesagt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Die Isolierung des Ausgangsmaterials geschah wie bei¹ beschrieben. Insgesamt wurden 250 Blütenstände aufgearbeitet. Ausbeute 4 g.

K a l i a b b a u.

0.5 g Dahlia II wurden 2 Stunden mit 30 cm³ 20%iger Kalilauge unter Rückfluß gekocht, hernach mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand konnte im Vakuum von 0.4 mm bei 110° sublimiert werden. Die Kristalle waren in Benzol löslich. Nach langsamem Abdunsten waren zwei verschiedene Kristallarten zu beobachten, die durch Auslesen roh zu trennen waren. Es resultierten weiße Blättchen vom Fp. = 83—84°. Sie reichten knapp für 1 Verbrennung aus.

4.090 mg Substanz gaben 10.308 mg CO₂, 2.185 mg H₂O.

Gef.: C 68.64, H 5.98%.

Die anderen Kristalle, die schwach gelb waren, schmolzen zwischen 106 und 107° und zeigten beim Mischschmelzpunkt mit *p*-Oxyazetophenon keine Depression.

4.700 mg Substanz gaben 12.120 mg CO₂, 2.516 H₂O.

Ber. für C₈H₆O₂: C 70.7, H 5.88%.

Gef.: C 70.33, H 5.99%.

0.0020 g in 0.0460 g Kampfer gelöst, Depression = 17°.

Mol.-Gew. gef. 129.

Ber.: 136.06.

Methylierung.

2.36 g trockener Farbstoff wurden in einer Glasstöpselflasche nach und nach mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, bereitet aus 5 cm³ Nitrosomethylurethan, in Reaktion gebracht. Nach einmaliger Wiederholung wurde der Äther abdestilliert. Der Ätherrückstand hatte nach Umkristallisieren aus CH₄O den Fp. = 175°.

4.166 mg Substanz gaben 6.438 mg AgJ.

Ber. für C₁₇H₁₄O₅: 20.87% OCH₃.

Gef.: 20.40%.

Abbau des Methylfarbstoffes.

0.5 g Methylfarbstoff wurden mit 200 cm³ 15%iger methylalkoholischer KOH 14 Stunden unter Rückfluß gekocht. Den Methylalkohol entfernten wir im Vakuum unter allmählichem, gleichzeitigem Zutropfen von Wasser. Ausschütteln mit Äther und Zerlegen des Auszuges durch NaHCO₃ führte zur Anissäure. Daneben zu einem Öl, das bei 70° im Vakuum destillierte und zu farblosen Kristallen vom Fp. = 37.5—38° erstarrte. Ausbeute 0.1 g.

4.235 mg Substanz gaben 11.190 mg CO₂, 2.620 mg H₂O.

Ber. für C₉H₁₀O₂: C 72.00, H 6.66%.

Gef.: C 72.06, H 6.92%.

2.120 mg Substanz gaben 3.300 mg AgJ.

Ber. für C₉H₁₀O₂: 20.66% OCH₃.

Gef.: 20.53%.

Azetylierung.

1 g Farbstoff wurde in 15 cm³ Pyridin gelöst und allmählich mit 17.5 g Essigsäureanhydrid versetzt, dann vier Tage lang stehen gelassen. Nach Aufgießen auf Eiswasser entstand ein Niederschlag, der, aus Alkohol umkristallisiert, bei 182° schmolz. Ausbeute 1.1 g.

4.105 mg Substanz gaben 9.555 mg CO₂, 1.550 mg H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₆O₈: C 63.63, H 4.04%.

Gef.: C 63.48, H 4.23%.

Ber.: CH₃CO 32.58%.

Gef.: 31.08, 32.97%.

Verseifung.

0.06 g Azetylprodukt wurden in 10 cm³ einer 10%igen alkoholischen Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach Verdampfen des Lösungsmittels zeigte der Farbstoff den Zersetzungspunkt 345—348°.

Für den optischen Vergleich wurden im Hochvakuum sublimierte Proben verwendet.

Entmethylierung.

0.1 g Methyl-Dahlia II wurden mit 5 cm³ wässriger Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 40 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde das freie Jod durch SO₂ reduziert und das Ganze mit 20 cm³ Wasser versetzt. Nach Filtration und gründlichem Nachwaschen mit Wasser wurde der Farbstoff bei 0.4 mm sublimiert. Zersetzungspunkt 343—347°, Mischprobe mit Apigenin 344—348°.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid

Von

FRITZ ASINGER und GUNTHER LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

In der ersten Mitteilung¹ wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid, 2-Chlor-benzalchlorid und 2, 6-Dichlor-benzalchlorid bestimmt, um festzustellen, ob bei der Verseifung dieser Derivate sterische Hinderung zu beobachten ist. Tatsächlich wird die Verseifungsgeschwindigkeit des Benzalchlorides durch ein Chloratom in ortho-Stellung stark herabgesetzt, während durch ein zweites orthoständiges Chloratom praktisch jede Abspaltung von Chlorionen verhindert wird.

Da allem Anscheine nach sterische Hinderung vorliegt, mußten Verseifungsversuche weiterer Derivate des Benzalchlorides unter vergleichbaren Bedingungen vorgenommen werden. Vorher wurde aber noch die Verseifung des Benzalchlorides selbst näher untersucht.

Wie schon in den früheren Mitteilungen bemerkt wurde, erwecken die Literaturangaben den Anschein, als ob die Verseifung des Benzalchlorides mit kochendem Wasser bei gewöhnlichem Druck und ohne Katalysatoren nicht durchführbar wäre, LIMPRICHT² arbeitet z. B. mit Wasser im Einschlußrohr bei 140 bis 160°. Nun ist aber früher gezeigt worden, daß sich mit verdünntem Azeton³ in homogener Lösung bei 72° nach einer Stunde zirka 75% des Benzalchlorides verseift hatten. Aber auch beim bloßen Kochen mit Wasser am Rückflußkühler kann Benzalchlorid, wie ein dahin gehender Versuch ergab, in kurzer Zeit fast vollständig verseift werden.

¹ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 152, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1932, S. 580.

² Liebigs Ann. 139, 1866, S. 19.

³ Gleiche Volumteile abs. Azeton und Wasser.

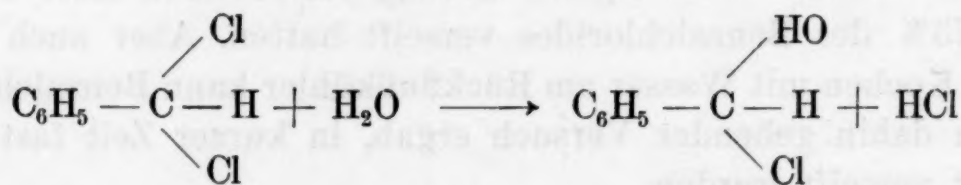
Der Verseifungsvorgang erwies sich als eine pseudomonomolekulare Reaktion, da sich die Geschwindigkeitskonstante von der Substanzkonzentration als unabhängig erwies, wie folgende Tabelle zeigt (Verseifung mit verdünntem Azeton³ bei 50°):

Konzentration ⁴	<i>t</i> ⁵	<i>x</i> ⁶	<i>k</i> ⁷
0·063	60	13·4	0·00239
0·063	120	24·7	0·00236
0·063	240	43·0	0·00233
0·0253	360	55·9	0·00227
0·0253	960	87·5	0·00217
0·0135	360	55·9	0·00227
0·0135	960	87·6	0·00217

Ferner wurde der Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Verseifung geprüft und gefunden, daß diese davon unabhängig ist, wie Bestimmungen in Gegenwart von Schwefelsäure zeigten. Dies ist um so mehr von Bedeutung, als ja bei der Verseifung selbst Wasserstoffionen entstehen und die Konzentration dieser also mit steigendem Umsatz zunimmt (bei der Verseifung wurden statt 50 cm³ Wasser 50 cm³ einer Schwefelsäure, die 0·2 Mole Schwefelsäure im Liter enthielt, zugesetzt; Temperatur 50°; verd. Azeton 1 : 1).

Konzentration	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
0·0135	960	87·4	0·00216
0·0135	960	87·4	0·00216
0·063	240	42·6	0·00231
0·063	240	42·6	0·00231

Es scheint der Verseifungsvorgang unter Bildung eines Zwischenproduktes vor sich zu gehen, welches aber nicht existenzfähig ist, sondern sofort zerfällt. Die Reaktion ist nicht rückläufig, Benzaldehyd und Salzsäure geben unter obigen Bedingungen kein Benzalchlorid:

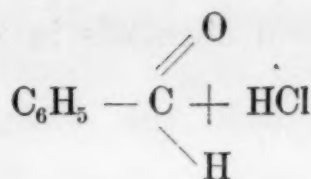
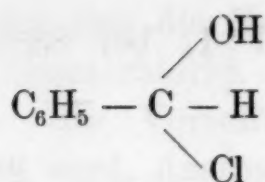


⁴ Grammole pro Liter.

⁵ Zeit in Minuten.

⁶ Umgesetzte Substanzmenge von 100 der ursprünglichen Substanz.

⁷ Geschwindigkeitskonstante berechnet nach der Formel für monomolekulare Reaktionen.



An Derivaten des Benzalchlorides wurden untersucht: die drei Monochlor-, Monomethyl- und Mononitroderivate, 2,5-, 3,5-, 2,6-Dichlor-, 2,3,6-Trichlor- und 2,4,6-Trimethyl-benzalchlorid, welche sämtlich aus den entsprechenden Aldehyden mit Phosphor-pentachlorid erhalten wurden. Von diesen Derivaten sind bisher das 3-Chlor-, 3,5-Dichlor-, 2,3,6-Trichlor-, 2-Methyl-, 3-Methyl- und 2,4,6-Trimethyl-benzalchlorid noch nicht beschrieben worden.

Die Verseifungsversuche mit den Monohalogenderivaten des Benzalchlorides (in verd. Azeton [1 : 1] bei 50°) gaben folgende Resultate:

	<i>k</i>	Halbwertszeit ⁸	Halbwertszeit, dividiert durch die des Benzal- chlorides
Benzalchlorid . . .	0·00224	310	1
2-Chlor-benzalchlorid	0·0000457	15150	489
3-Chlor-benzalchlorid	0·0000265	26130	843
4-Chlor-benzalchlorid	0·000889	778	2·5

Die Verseifung des Benzalchlorides wird also durch Eintritt eines Chloratoms in den Benzolkern in jeder Stellung gehemmt, in para-Stellung wenig, in ortho- und meta-Stellung aber sehr stark. Abgesehen von diesen enormen Hemmungen, ist im Hinblick auf das Problem der sterischen Hinderung interessant, daß ein meta-ständiges Chloratom bedeutend stärker hemmt als ein orthoständiges. Man kann hier also keineswegs von sterischer Hinderung sprechen, die Hemmungen scheinen vielmehr eine allgemeine Folge der Chlorsubstitution zu sein. Bemerkenswert ist auch, daß ortho- und metaständiges Chlor einerseits, und paraständiges andererseits so große Unterschiede hinsichtlich ihres Einflusses auf die Reaktionsfähigkeit der Funktion zeigen, während doch sonst sich meist ortho- und para- einerseits, sich in einem gewissen Gegensatz zur meta-Substitution befinden.

Die Polyhalogenderivate des Benzalchlorides mußten wegen der geringen Verseifungsgeschwindigkeit in verd. Azeton, in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5° verseift werden; zum Vergleich werden auch die entsprechenden Werte für Benzalchlorid und 2-Chlor-

⁸ Dauer des 50%igen Umsatzes in Minuten.

benzalchlorid ebenfalls in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5° hinzugefügt:

	k	Halbwertszeit	Halbwertszeit, dividiert durch die des Benzalchlorides
Benzalchlorid	0·348	2	1
2-Chlor-benzalchlorid . . .	0·00704	97·8	49
2, 5-Dichlor-benzalchlorid .	0·000269	2573	1286
2, 6-Dichlor-benzalchlorid .	0·000102	6785	3392
3, 5-Dichlor-benzalchlorid .	0·000141	4925	2462
2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid	0·0000056	123600	61800

Hier steigt die Hemmung unverhältnismäßig stark an, aber die Unterschiede zwischen den einzelnen Dichlorderivaten, besonders zwischen 3, 5- und 2, 6-Dichlor-benzalchlorid sind nicht derart, daß von einer sterischen Hinderung die Rede sein kann, da die Hemmungen weniger von der Stellung, als von der Zahl der eingetretenen Chloratome abhängig sind.

Von ähnlicher Größenordnung wie die Verseifungsgeschwindigkeiten der Dichlorderivate sind die der Mononitroderivate des Benzalchlorides, welche ebenfalls in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5° verseift wurden:

	k	Halbwertszeit	Halbwertszeit, dividiert durch die des Benzalchlorides
Benzalchlorid	0·348	2	1
2-Nitro-benzalchlorid	0·0000643	10760	5380
3-Nitro-benzalchlorid	0·000216	3207	1603
4-Nitro-benzalchlorid	0·0000926	7476	3738

Während die Monochlorderivate in der Reihenfolge $p < o < m$ gehemmt werden, geschieht dies bei den Nitroderivaten in der Reihenfolge $m < p < o$. Auch die Unterschiede zwischen den drei Nitro-benzalchloriden untereinander sind nicht so kraß wie bei den drei Monochlorderivaten. Die große Beständigkeit gegen verseifende Mittel geht schon daraus hervor, daß man 2-Nitro-benzalchlorid, wie übrigens auch 2, 5-Dichlor- und 2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid präparativ durch Destillation mit Wasserdampf reinigen kann, ohne daß dabei merkliche Zersetzung eintritt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Methylderivaten des Benzalchlorides, von denen die drei Monomethyl- und das symmetrische Trimethyl-benzalchlorid untersucht wurden. Während bei den bisher untersuchten Chlor- und Nitroderivaten ausnahmslos die Verseifungsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt

ist, verseifen sich die Methylderivate viel leichter als das unsubstituierte Benzalchlorid. Die folgende Tabelle ergibt eine Übersicht über die Verseifungsgeschwindigkeit der Methylbenzalchloride (in verd. Azeton [1 : 1] bei 50°):

	k	Halbwertszeit
Benzalchlorid	0·00224	310
2-Methyl-benzalchlorid . . .	0·0154	45
3-Methyl-benzalchlorid . . .	0·00468	147
4-Methyl-benzalchlorid . . .	0·16	4·3
2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid	—	0·4

Die beschleunigende Wirkung der Methylgruppe ist also beim meta-Derivat am wenigsten ausgeprägt, es verseift ungefähr doppelt so rasch als unsubstituiertes Benzalchlorid, während ortho- und besonders aber para- und das sym. Trimethylderivat so rasch verseifen, daß bei den letztgenannten die Verseifung nur mit verd. Azeton (2 : 5), also bei Verringerung der Wassermenge im verdünnten Azeton, gemessen werden konnte. Die Abstufung bei den Monomethylderivaten ist ähnlich der der Monohalogenderivate: die *Hemmung* durch Chloratome nimmt zu in der Richtung $p < o < m$; die *Beschleunigung* durch Methylgruppen in der Richtung $m < o < p$. Eine weitere Ähnlichkeit der Methylderivate mit den Chlorderivaten bilden die großen Unterschiede der Verseifungsgeschwindigkeiten der drei Monoderivate untereinander. Auch bei den Methylbenzalchloriden ist die Art der Beeinflussung schon bei der präparativen Darstellung zu ersehen, da beim Stehen an feuchter Luft rasch Zersetzung eintritt.

Das wichtigste Ergebnis ist aber die enorme Steigerung der Verseifungsgeschwindigkeit des 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorides, welches beide ortho-Stellungen mit Methylgruppen besetzt hat und fast achthundertmal rascher verseift als unsubstituiertes Benzalchlorid, was im Hinblick auf die Erscheinung der sterischen Hinderung, z. B. bei der Veresterung der symmetrischen Trimethylbenzoesäure bzw. der Verseifung deren Ester bedeutsam erscheint. Es findet hier nicht nur keine sterische Hemmung statt, sondern eine ganz enorme *Förderung* der Verseifung.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der auf direktem oder indirektem Wege ermittelten Halbwertszeiten in Minuten bei der Verseifung der untersuchten Derivate des Benzalchlorides in verd. Alkohol (1 : 1) bei 83·5°:

Derivat des Benzalchlorides:	Halbwertszeit:
2, 3, 6-Trichlor-	123.600
2-Nitro-	10.760
4-Nitro-	7.476
2, 6-Dichlor-	6.785
3, 5-Dichlor-	4.925
3-Nitro-	3.207
2, 5-Dichlor-	2.563
3-Chlor-	168
2-Chlor-	97
4-Chlor-	5
unsubstituiertes	2
3-Methyl-	0.9
2-Methyl-	0.3
4-Methyl-	0.027
2, 4, 6-Trimethyl-	0.0025

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle untersuchten Chlor- und Nitro-Benzalchloride langsamer, die untersuchten Methyl-derivate aber rascher verseifen als Benzalchlorid selbst. Die Stellung der Substituenten scheint eine geringere Rolle zu spielen als *die Zahl und Art* der eingetretenen Substituenten. Die Nitrogruppen hemmen stärker als die Chloratome, die Verseifungsgeschwindigkeit der Nitroderivate ist ungefähr von gleicher Größenordnung wie die der Dichlor-derivate, aber um eine Zehnerpotenz kleiner als die des 2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorides.

Die Versuchsergebnisse der ersten Mitteilung wurden bestätigt, ein orthoständiges Chloratom hemmt die Verseifung, zwei orthoständige Chloratome verhindern sie praktisch vollständig. Der durch dieses Ergebnis vorgetäuschte Schluß, daß bei der Verseifung von Benzalchloriden sterische Hinderung im Sinne VIKTOR MEYER^s auftritt, erwies sich bei der Untersuchung weiterer Derivate des Benzalchlorides aber nicht stichhaltig, denn wie schon erwähnt, verseift einerseits 3-Chlor-benzalchlorid schwerer als das 2-Chlor-derivat, andererseits verseifen aber 2, 5-, 2, 6- und 3, 5-Dichlor-benzalchlorid mit Geschwindigkeiten gleicher Größenordnung und schließlich hemmen drei Methylgruppen in 2, 4, 6-Stellung überhaupt nicht, sondern beschleunigen die Verseifung in enormem Maße. Es kann also von einer sterischen Hinderung im Sinne VIKTOR MEYER^s keine Rede sein, die Hemmung der Reaktion findet durch gewisse Substituenten in allen Stellungen statt.

Die Ergebnisse OLIVERS bei der Verseifung von Benzoylchloriden⁹ zeigen keinerlei Ähnlichkeit mit denen bei der Verseifung der Benzalchloride. Die Benzoylchloride werden durch alle Substituenten in ihrer Verseifungsgeschwindigkeit in gleicher Weise beeinflusst, letztere wird immer erhöht, einerlei ob man mit Halogen-, Nitro- oder Methyl- substituiert; nur im Falle der 2,6-Substitution durch Bromatome wurde eine starke Hemmung beobachtet, auf Grund derer OLIVIER das Vorliegen einer sterischen Hinderung im Sinne VIKTOR MEYERS annimmt. Die Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit der Benzylchloride¹⁰ durch Substituenten wie Halogenatom, Nitro- oder Methylgruppe gleicht qualitativ der der Benzalchloride, nur sind sowohl die Hemmungen als auch die Beschleunigungen der Verseifung durch Substituenten im Falle des Benzylchlorides bei weitem nicht so kraß als bei den Benzalchloriden. So ist z. B. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des substituierten Produktes zu der des unsubstituierten Produktes bei den folgenden Halogen- bzw. Nitrobenzalchloriden um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei denselben Derivaten des Benzylchlorides. Ebenso ist auch das Verhältnis bei den beschleunigenden Methylgruppen im Falle des 4-Methylderivates bei den Benzalchloriden rund siebenmal größer als bei den Benzylchloriden:

Derivat	$\frac{k \text{ unsubstituiert}}{k \text{ substituiert}}$	
	des Benzylchlorides	des Benzalchlorides
4-Chlor-	0.62	0.004
2,6-Dibrom- (bzw. chlor-)	0.12	0.00029
4-Nitro-	0.07	0.00027
4-Methyl-	10.6	71.4

Es sind also sowohl die Hemmungen, welche die Halogen- bzw. Nitrogruppen verursachen als auch die Beschleunigungen, die durch die Methylgruppen hervorgerufen werden, bei den Benzalchloriden bei weitem stärker ausgeprägt als bei den Benzylchloriden.

⁹ BERGER und OLIVIER, Rec. trav. chim. 46, 1927, S. 516; OLIVIER, Rec. trav. chim. 48, 1929, S. 227.

¹⁰ OLIVIER, Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 301, 646; 42, 1923, S. 516, 775; 45, 1926, S. 296.

Beschreibung der Versuche.

Die Verseifungen wurden mit Wasser unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels im homogenen System vorgenommen. Als Lösungsmittel dienten mit Natriumsulfat getrocknetes und fraktioniertes Azeton oder Äthylalkohol von 96·7 Gew.%. Die leicht verseifbaren Derivate wurden mit verd. Azeton meist bei 50°, die schwerer verseifbaren mit verd. Alkohol bei Siedetemperatur (83·5°) in Reaktion gebracht^{9 10}. Die Verdünnung der Lösungsmittel erfolgte mit den gleichen Raumteilen Wasser, nur bei sehr energisch reagierenden Benzalchloriden mußte eine Lösung von 5 Raumteilen Azeton in 2 Raumteilen Wasser angewandt werden. Ein Zusatz von chlorwasserstoffbindenden Mitteln, wie er in der früheren Mitteilung angewandt wurde, erwies sich als überflüssig.

Es wurden z. B. beiläufig 0·4 g Substanz in 50 cm³ des Lösungsmittels in einem Glasschliffkolben von 500 cm³ Inhalt gelöst, mit 50 cm³ destilliertem Wasser versetzt und, wenn es sich um Bestimmungen unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels handelte, mit einem Glasstopfen verschlossen, in einem Thermostaten (Genauigkeit: $\pm 0\cdot01^\circ$) eingesetzt. Bei Bestimmungen beim Siedepunkt des Lösungsmittels wurde ein eingeschliffener Kugelhühler aufgesetzt und am Wasserbad erwärmt. Nach vollendeter Verseifung wurde das Reaktionsprodukt mit fließendem Wasser gekühlt und die Chlorionen nach VOLHARD bestimmt. Bei den sehr rasch verseifenden Derivaten mußte die Kühlung durch eine Kältemischung vorgenommen werden.

Manche Derivate des Benzalchlorids verseifen mit verd. Azeton so rasch, daß die Geschwindigkeitskonstante bei 50° nicht bestimmt werden konnte. Es wurden daher Verseifungen bei niedrigen Temperaturen vorgenommen und der Temperaturkoeffizient errechnet. Ebenso wurden Verseifungsgeschwindigkeiten in verd. Alkohol bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und auf andere umgerechnet, um Vergleiche unter denselben Bedingungen, die sich direkt nicht durchführen lassen, zu ziehen.

Die vergleichenden Untersuchungen der Verseifungen bei 50° mit verd. Azeton (1 : 1) und verd. Alkohol (1 : 1) ergaben, daß die Verseifung in Alkohol fünfmal schneller vor sich geht, als die in Azeton und daß die Verseifung in Alkohol bei 83·5° 155mal schneller vor sich geht, als die in Azeton bei 50°.

Dadurch war es möglich, wenigstens rechnerisch, sämtliche untersuchte Derivate auf eine Tabelle zu bringen.

Benzalchlorid.

Reines Benzalchlorid kann durch Fraktionierung von technischem, benzotrichloridhaltigem Benzalchlorid nicht erhalten werden; denn selbst nach mehrmaliger Destillation kann man sowohl auf analytischem wie auch auf präparativem Wege die Anwesenheit von Benzotrichlorid nachweisen. Analytisch wurde der Nachweis durch Kochen mit wässerigem Azeton und folgendem Bestimmen der Wasserstoffionen einerseits und der Chlorionen anderseits geführt, die Differenz beider Bestimmungen entspricht der Benzoesäure bzw. dem Benzotrichlorid. Versuche mit Benzalchlorid und käuflichen Chlor-benzalchloriden hatten dasselbe Ergebnis. Der präparative Nachweis wurde nach Verseifen mit konz. Schwefelsäure durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Verseifungsprodukte mit Sodalösung zur Isolierung der gebildeten Benzoesäure geführt. Auf diese Weise konnte aus einem, zweimal mit einer Kolonne destillierten und schließlich im Vakuum rektifizierten technischen Benzalchlorid (Kahlbaum) fast 2% an Benzoesäure erhalten werden.

Reine Benzalchloride wurden nur aus den leichter zu reinigenden Benzaldehyden durch Umsetzung mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid erzielt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum das Phosphoroxychlorid vom Benzalchlorid abgetrennt. Die Ausbeute an rohem Benzalchlorid beträgt meist 90—95% d. Th. Zur weiteren Reinigung wurde die ätherische Lösung des Benzalchlorids mit kalter Natronlauge oder Sodalösung gewaschen, dann mit Bisulfitlösung geschüttelt, schließlich mit Chlorkalzium getrocknet und der Ätherrückstand neuerlich destilliert, eventuell nach einigem Stehen über gekörntem Marmor. Man erhält so meist angenehm aromatisch und keineswegs stechend riechende Flüssigkeiten oder Kristalle, welche an der Luft aber meist leicht wieder einen stechenden Geruch annehmen. Die Ausbeute an reinen Benzalchloriden betrug meist 80—85% d. Th.

0.1166 g Substanz gaben 0.2067 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_2$. Gef. Cl 43.86.

Ber. Cl 44.05.

Verseifung von Benzalchlorid mit kochendem Wasser.

50 g Benzalchlorid wurden mit der fünffachen Menge destilliertem Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei das

anfangs am Boden liegende Benzalchlorid sich bald emulgiert und schließlich das Reaktionsprodukt als ölige Schichte an der Oberfläche schwimmt. Nach achtstündigem Kochen wurde ausgeäthert und die ätherische Schichte mit Bisulfit geschüttelt. Es wurden 30 g Benzaldehyd vom Siedepunkt 175° bei 730 mm, d. s. 91% d. Th., neben 0.5 g Benzalchlorid erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0.0235⁴.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t^5	x^6	k^7
60	13	0.00232
120	24.1	0.00230
180	33.4	0.00226
240	41.6	0.00224
360	55.88	0.00227
480	65.4	0.00221
960	87.5	0.00217
1025	89.2	0.00216

im Mittel: $k = 0.00224$.

Halbwertszeit = 310.

Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0.0284.

Temperatur: 72°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
30	47	0.0211
60	75	0.0230
90	87	0.0226

im Mittel: $k = 0.0222$.

Halbwertszeit = 31.2.

Aus den Werten bei 50° und bei 75° ergibt sich der Temperaturkoeffizient $a = 0.04604$ ¹¹.

Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0.0140.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
30	27.4	0.0107
60	48.9	0.0111
90	65.3	0.0112

im Mittel: $k = 0.0110$.

Halbwertszeit = 62.

¹¹ Berechnet nach der Formel: $\frac{k_2}{k_1} = 10^{a(t_2-t_1)}$.

Demnach erscheint die Verseifungsgeschwindigkeit bei 50° in verd. Äthylalkohol ungefähr fünfmal größer als in verd. Azeton, übereinstimmend mit Beobachtungen OLIVIER¹⁰ bei der Verseifung von Benzylchloriden.

Anfangskonzentration an Benzalchlorid = 0·0140.

Temperatur: 60°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
20	45	0·0298
40	70·5	0·0304
60	84·4	0·0309

im Mittel: $k = 0·0304$.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{500} und k_{600} ergibt sich der Temperaturkoeffizient $a = 0·04415$; daraus errechnet sich $k_{840} = 0·348$ und die Halbwertszeit = 2.

2 - Chlor - benzalchlorid.

Technisches *o*-Toluidin (Merck) wurde nach der Oxalsäuremethode vom *p*-Isomeren befreit¹² und durch Kochen mit Essigsäure azetyliert¹³. Das Azetylprodukt wurde durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt (Schmp. 108°), durch Kochen mit verd. Schwefelsäure verseift und nach Übersättigen mit Natronlauge durch Wasserdampfdestillation das Amin isoliert (Sdp. 740 mm: 195°).

Dieses von Isomeren völlig befreite *o*-Toluidin wurde nach Angaben von ERDMANN¹⁴ über *o*-Chlortoluol und *o*-Chlor-benzalchlorid in *o*-Chlor-benzaldehyd übergeführt. Die Ausbeute an dem über die Bisulfitverbindung gereinigten Aldehyd vom Sdp. 740 mm: 205—206° korr., beträgt 52% d. Th. (auf Chlortoluol bezogen). Daneben wurden zirka 8% d. Th. an *o*-Chlorbenzoesäure und fast dreimal soviel an einem sodaunlöslichen Harz erhalten, welches seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf intermediär gebildeten *o*-Chlorbenzylalkohol verdankt. Die

¹² BINDSCHIEDLER, Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 448.

¹³ Liebigs Ann. 156, 1870, S. 72; Journ. Chem. Soc. London 61, 1892, S. 1045.

¹⁴ Liebigs Ann. 272, 1892, S. 141, 148; Organic Syntheses 12, 1932, S. 12 (Chem. Centr. 1932, II, S. 2452): Die Anwesenheit von Phosphorpentachlorid als Katalysator, als auch das Arbeiten im Sonnenlicht oder bei künstlicher Belichtung erwiesen sich sowohl bei der Chlorierung von *o*- und *p*-Chlortoluol in der Seitenkette, als auch bei höher chlorierten Toluolen, wie Di-, Tri- und Pentachlor-toluolen als überflüssig.

Überführung des Aldehyds in das Benzalchlorid (Sdp. 745 mm: 226—228°, bzw. 10 mm: 100°) erfolgte in einer Ausbeute von 86% d. Th.

0.1189 g Substanz gaben 0.2620 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_3$. Gef. Cl 54.5%.

Ber. Cl 54.44%.

Bei der Überführung von *o*-Chlor-benzalchlorid in *o*-Chlorbenzoesäure, wie beim *m*-Derivat näher beschrieben wird, wurden 75% d. Th. *o*-Chlorbenzoesäure (Schmp. 141°) erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2-Chlor-benzalchlorid = 0.0259.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
3014	12.7	0.0000450
8280	32.1	0.0000466
12532	43.8	0.0000469
20000	60.6	0.0000464

im Mittel: $k = 0.0000457$.

Halbwertszeit = 15150.

Anfangskonzentration an 2-Chlor-benzalchlorid = 0.0195.

Temperatur: 83.5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
60	34.3	0.00699
120	57.4	0.00710
180	77.78	0.00703

im Mittel: $k = 0.00704$.

Halbwertszeit = 98.

Wenn man annimmt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit von 2-Chlor-benzalchlorid sich ähnlich ändert wie die von Benzalchlorid, wenn man einmal mit verd. Azeton bei 50°, das andere Mal mit verd. Alkohol bei 83.5° verseift, so kann man die Halbwertszeiten berechnen, z. B. beträgt die Halbwertszeit von Benzalchlorid in verd. Azeton bei 50°: 310 und in verd. Alkohol bei 83.5°: 2; verd. Alkohol bei 83.5° verseift also 155mal schneller als verd. Azeton bei 50°. Die Halbwertszeit von 2-Chlor-benzalchlorid in verd. Azeton bei 50° beträgt: 15.150; woraus sich die in verd. Alkohol bei 83.5° zu 97.74 errechnet, gefunden wurde 98.

3-Chlor-benzalchlorid.

Die Darstellung dieses bisher nicht beschriebenen Derivates geschah aus *m*-Chlorbenzaldehyd über *m*-Nitrobenzaldehyd. Letz-

terer wurde nach ERDMANN¹⁵ „Anleitung“¹⁵ hergestellt, doch wurde die Aufarbeitung wie folgt abgeändert: Das durch Eis abgeschiedene Rohprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf von unverändertem Ausgangsmaterial befreit, im Vakuum destilliert (Ausbeute: 56% d. Th. vom Sdp. 16 mm: 145—147°) und aus Äther umkristallisiert (Schmp. 57°). Bei der Überführung in den *m*-Chlorbenzaldehyd¹⁶ wurden auf 1 Mol Nitrokörper 120 g Kupfer(2)chlorid, 300 cm³ Salzsäure ($d = 1.19$) und 60 cm³ Wasser angewandt. Die Ausbeuten schwankten zwischen 58 und 65% d. Th. Bei der auf üblichem Wege erfolgten Überführung des Aldehyds in das Benzalchlorid wurden 75% d. Th. an reinem Produkt erhalten.

0.0934 g Substanz gaben 0.2047 g AgCl (CARIUS).

C₇H₅Cl₃. Gef. Cl 54.25%.

Ber. Cl 54.44%.

3-Chlor-benzalchlorid ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche gegen verseifende Mittel besonders beständig ist. Es siedet bei 738 mm: 235—237° und bei 11 mm: 105°. Zur weiteren Charakterisierung wurde dieses Benzalchlorid-derivat in die entsprechende Benzoessäure umgewandelt, u. zw. gelingt dies am besten durch Verseifen mit Wasser und folgender Oxydation des entstandenen Aldehyds mit kalter, konzentrierter Kaliumpermanganatlösung.

5 g 3-Chlor-benzalchlorid wurden mit 150 cm³ Wasser 20 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten fügt man so lange Permanganatlösung hinzu, bis die Rotfärbung bestehen bleibt und erwärmt einige Zeit am Wasserbad. Hierauf zerstört man den Überschuß an Oxydationsmittel, filtriert, behandelt den Rückstand mit Ammoniak und säuert die vereinigten Filtrate mit Salzsäure an. Es wurden 70% d. Th. an *m*-Chlorbenzoessäure vom Schmp. 158° (aus verd. Alkohol) erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an 3-Chlor-benzalchlorid = 0.0289.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
7700	17.9	0.0000273
11545	26.4	0.0000265

¹⁵ Anleitung zur Darstellung organ.-chem. Präparate, Stuttgart 1894, S. 364.

¹⁶ ERDMANN und SCHWECHTEN, Liebigs Ann. 260, 1890, S. 58; EICHENGRÜN und EINHORN, Liebigs Ann. 262, 1891, S. 134.

t	x	k
14355	31	0·0000260
18322	38·6	0·0000265

im Mittel: $k = 0·0000265$.

Halbwertszeit = 26130.

Anfangskonzentration an 3-Chlor-benzalchlorid = 0·0243.

Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
60	22·06	0·00415

Halbwertszeit = 166·7. (Berechnet: 168·6.)

4-Chlor-benzalchlorid.

Die Darstellung erfolgte analog der des 2-Chlorderivats¹⁷. Die Reinigung des technischen *p*-Toluidins (Merck) erfolgte durch Kristallisation aus verd. Alkohol. Die Ausbeute an *p*-Chlorbenzaldehyd vom Schmp. 46° und Sdp. 750 mm: 209—210° betrug 48% d. Th. (bezogen auf *p*-Chlortoluol), neben zirka 15% d. Th. *p*-Chlorbenzoesäure. 4-Chlor-benzalchlorid siedet bei 755 mm: 236° und bei 10 mm: 108° und gab bei der wie früher durchgeführten Verseifung und Oxydation 85% d. Th. an *p*-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 240°.

0·0953 g Substanz gaben 0·2102 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_3$. Gef. Cl 54·56%.

Ber. Cl 54·44%.

Verseifung: Anfangskonzentration an 4-Chlor-benzalchlorid = 0·0227.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
120	10·4	0·000914
240	19·4	0·000898
300	23·5	0·000891
1020	59·5	0·000887
1320	67·8	0·000857

im Mittel: $k = 0·000889$.

Halbwertszeit = 778.

2,5-Dichlor-benzalchlorid.

Die Darstellung erfolgte aus dem durch direkte Chlorierung von Benzaldehyd¹⁸ erhältlichen 2,5-Dichlorbenzaldehyd. Aus 60 g

¹⁷ Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2651.

¹⁸ GNEHM und BÄNZIGER, Liebigs Ann. 296, 1897, S. 62.

Benzaldehyd wurden 24 g Dichloraldehyd vom Schmp. 57° erhalten, d. s. 25% d. Th., 2,5-Dichlor-benzalchlorid wurde bereits von GNEHM und SCHULE mittels Chlorsulfonsäure erhalten¹⁹, die Darstellung unter Anwendung von Phosphorpentachlorid ist aber rascher und bequemer durchführbar. Die Ausbeute betrug 78% d. Th. vom Sdp. 14 mm: 118—120°. Es erstarrte zu eiskristallartigen Gebilden, die jedoch noch ölige Anteile enthielten, von welchen durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Bisulfitlösung geschüttelt, der Ätherrückstand im Vakuum destilliert und schließlich aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde zu 43° beobachtet (GNEHM und SCHULE geben 42° an), beim Verreiben mit 2,5-Dichlorbenzaldehyd trat Verflüssigung ein. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde 2,5-Dichlorbenzoesäure nachgewiesen.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2,5-Dichlor-benzalchlorid = 0·019.

Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
2520	49·85	0·000273
4110	66·5	0·000265
5400	77	0·000271

im Mittel: $k = 0·000269$.

Halbwertszeit = 2573.

2,6-Dichlor-benzalchlorid¹.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2,6-Dichlor-benzalchlorid = 0·0217.

Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
2787	25·85	0·000107
4218	34·9	0·000101
11520	67·9	0·0000985

im Mittel: $k = 0·000102$.

Halbwertszeit = 6785.

3,5-Dichlor-benzalchlorid.

Dieses Derivat wurde aus dem bisher nicht beschriebenen 3,5-Dichlor-benzaldehyd²⁰ auf übliche Weise hergestellt.

¹⁹ Liebigs Ann. 299, 1898, S. 359.

²⁰ Eine ausführliche Bearbeitung dieses aus dem 3,5-Dichlor-toluol durch Chlorierung erhaltenen Aldehydes befindet sich im Druck.

Verseifung: Anfangskonzentration an 3,5-Dichlor-benzalchlorid = 0·0224.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
2745	31·9	0·000139
5700	57·6	0·000146
8590	70·0	0·000140

im Mittel: $k = 0·000141$.
Halbwertszeit = 4925.

2, 3, 6 - Trichlor - benzalchlorid.

Dieses unbekannte Derivat wurde auf analoge Weise aus dem entsprechenden Aldehyd (Geigy, Basel) in 81%iger Ausbeute hergestellt. Die Isolierung und Reinigung geschah, wie beim 2,5-Dichlorderivat angegeben, durch Destillation mit Wasserdampf und anschließender Vakuumdestillation (Sdp. 12 mm: 145—150°). Das leicht erstarrende Vakuumdestillat wurde aus wenig Methanol umkristallisiert, wobei es in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmp. 83° ausfällt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Aldehyd gab starke Depression.

0·0664 g Substanz gaben 0·1793 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_3Cl_3$. Gef. Cl 66·8%.

Ber. Cl 67·08%.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2,3,6-Trichlor-benzalchlorid = 0·0289.
Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
9900	5·36	0·00000555
24435	12·9	0·00000565

im Mittel: $k = 0·0000056$.
Halbwertszeit = 123600.

2 - Nitro - benzalchlorid.

Das bei der Darstellung²¹ erhaltene Vakuumdestillat wurde in Methanol gelöst und aus dieser Lösung Kristalle vom Schmp. 27·5° durch Eiskühlung abgeschieden. Beim Mischen mit *o*-Nitrobenzaldehyd trat Verflüssigung ein.

0·1084 g Substanz gaben 0·1527 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5O_2NCl_2$. Gef. Cl 34·85%.

Ber. Cl 34·45%.

²¹ KLIÉGL, Ber. D. ch. G. 40, 1908, S. 4939.

24. Verseifung: Anfangskonzentration an 2-Nitro-benzalchlorid = 0·0207.

Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
4269	23·98	0·0000641
5340	29·2	0·0000645
8935	43·8	0·0000644

im Mittel: $k = 0·0000643$.

Halbwertszeit = 10760.

3-Nitro-benzalchlorid²².

Verseifung: Anfangskonzentration an 3-Nitro-benzalchlorid = 0·021.

Temperatur: 83·5°; Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
2227	37·4	0·000210
4125	59·4	0·000218
5864	73	0·000222

im Mittel: $k = 0·000216$.

Halbwertszeit = 3207.

4-Nitro-benzalchlorid²³.

Trotz mehrmaligem Kristallisieren aus Methanol und Äthanol konnte der Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit HOLLMANN²⁴ nur zu 43° gefunden werden, während ZIMMERMANN und MÜLLER 46° angaben.

Verseifung: Anfangskonzentration an 4-Nitro-benzalchlorid = 0·0206.

Temperatur: 83·5°. Lösungsmittel: verd. Alkohol (1:1).

t	x	k
4277	32·73	0·0000924
5680	41	0·0000926
9900	60·2	0·0000929

im Mittel: $k = 0·0000926$.

Halbwertszeit = 7476.

2-Methyl-benzalchlorid.

Dieses bisher ebenfalls nicht beschriebene Derivat wurde aus *o*-Toluidin über *o*-Bromtoluol und *o*-Toluylaldehyd hergestellt. Zur präparativen Darstellung des *o*-Toluylaldehyds ist die

²² KLIÉGL und HAAS, Ber. D. ch. G., 42, 1909, S. 2585.

²³ ZIMMERMANN und MÜLLER, Ber. D. ch. G. 18, 1885, S. 996.

²⁴ Rec. trav. chim. 33, 1914, S. 18.

ETARDSCHE Methode aus *o*-Xylol²⁵ der angewandten GATTERMANN-SCHEN Methode über die Magnesiumverbindung²⁶, sowohl bezüglich der Einfachheit der Ausführung als auch wegen der besseren Ausbeute, überlegen; trotzdem war sie für unsere Zwecke nicht brauchbar, da das käufliche *o*-Xylol immer geringe Mengen Isomere enthält. Die Anwesenheit von Isomeren im Methylbenzalchlorid macht sich durch Absinken der anfangs hohen Verseifungsgeschwindigkeit bemerkbar, das durch die Anwesenheit des am raschesten verseifenden *p*-Isomeren bedingt ist.

Die Isolierung und Reinigung des 2-Methyl-benzalchlorides konnte nur durch Vakuumdestillation bewerkstelligt werden, da sonst leicht Zersetzung eintritt (Ausbeute: 80% d. Th.).

0.3827 g Substanz wurden mit verd. Azeton einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Verbraucht wurden 43.9 cm³, 0.1 *n*-Silbernitratlösung.

C₈H₈Cl₂. Gef. Cl. 40.64%.

Ber. Cl 40.5%.

2-Methyl-benzalchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von benzalchloridähnlichem Geruch und vom Sdp. 16 mm: 105—107°, welche auch in einer Kältemischung keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Bei der Verseifung mit verd. Azeton und folgender Oxydation durch Durchleiten von Luft wurde *o*-Toluylsäure vom Schmp. 103° erhalten.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2-Methyl-benzalchlorid = 0.0172.

Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
30	37.6	0.0156
60	61.1	0.0157
90	73.7	0.0148

im Mittel: *k* = 0.0154.

Halbwertszeit = 45.

3-Methyl-benzalchlorid.

Dieses Derivat wurde aus *m*-Toluidin über *m*-Tolunitril und *m*-Toluylaldehyd erhalten. Die Darstellung des *m*-Tolunitrils erfolgte nach der für das *p*-Derivat von GATTERMANN²⁷ angegebenen Vorschrift. Die Reduktion des Nitrils zum Aldimin und dessen

²⁵ BORNEMANN, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 1467.

²⁶ GATTERMANN und MAFFEZZOLI, Ber. D. ch. G. 36, 1904, S. 4152.

²⁷ GATTERMANN, Praxis des organ. Chemikers, 1928, S. 273.

Verseifung zum Aldehyd erfolgte nach der STEPHENSCHEN Methode²⁸. Das benötigte wasserfreie Zinnchlorür wurde durch vorsichtiges Erhitzen in einer Porzellanschale auf 180° und mehrstündiges Trocknen im heißen Zustande im Vakuumexsikkator und schließliches Pulvern erhalten. Die Ausbeute an Aldehyd betrug 25% d. Th. Bezüglich der ETARDSCHEN Reaktion zur Herstellung des *m*-Toluyaldehyds gilt auch hier das beim *o*-Derivat Gesagte. Die Ausbeute an 3-Methyl-benzalchlorid betrug 85% d. Th.

0.4444 g Substanz verbrauchten nach der Verseifung mit verd. Azeton 51.1 cm³ Silbernitratlösung.
C₈H₈Cl₂. Gef. Cl 40.82.
Ber. Cl 40.57.

Das ebenfalls bisher nicht bekannte 3-Methyl-benzalchlorid ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm: 110—111°, welche in einer Kältemischung nicht kristallisiert.

Verseifung: Anfangskonzentration an 3-Methyl-benzalchlorid = 0.012.
Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
60	25.1	0.00480
120	42.9	0.00466
180	56.4	0.00460

im Mittel: *k* = 0.00468.
Halbwertszeit = 147.

4 - M e t h y l - b e n z a l c h l o r i d.

Die Darstellungsweise war dieselbe, wie beim 3-Methyl-benzalchlorid angegeben wurde. Die Ausbeute an *p*-Toluylaldehyd (über die Bisulfitverbindung) betrug 70% d. Th. Die Überführung in das Benzalchlorid wurde schon von GATTERMANN²⁹ beschrieben. Die Aufarbeitung erfolgte wegen der leichten Verseifbarkeit durch Eingießen in Eiswasser. Die Verseifung zum Aldehyd und dessen Oxydation mit Silberoxyd, wie beim Trimethylderivat näher ausgeführt wird, ergab 77% d. Th. *p*-Toluylsäure vom Schmp. 176°.

Da die Geschwindigkeit der Verseifung des 4-Methyl-benzalchlorides mit verd. Azeton (1:1) bei 50° zu groß ist, wurde die Geschwindigkeitskonstante bei 25° und 35.4° bestimmt und auf 50° umgerechnet:

²⁸ STEPHEN, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 1874.

²⁹ Liebigs Ann. 347, 1906, S. 353.

Anfangskonzentration an 4-Methyl-benzalchlorid = 0·013.
Temperatur: 25°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
30	30·8	0·0122
60	48·8	0·0111
90	63·22	0·0111

im Mittel: $k = 0·0114$.

Anfangskonzentration an 4-Methyl-benzalchlorid = 0·011.
Temperatur: 35·4°; Lösungsmittel: verd. Azeton (1:1).

t	x	k
20	49·66	0·0342
30	63·9	0·0338
40	75·2	0·0348

im Mittel: $k = 0·0342$.

Aus k_{25} und $k_{35·4}$ ergibt sich für den Temperaturkoeffizient:
 $a = 0·0459$; daraus errechnet sich für $k_{50} = 0·160$; Halbwertszeit
 $= 4·3$.

Anfangskonzentration an 4-Methyl-benzalchlorid = 0·0215.
Temperatur: 50°; Lösungsmittel: verd. Azeton (2:5).

t	x	k
60	26·55	0·00513
120	45·3	0·00502
210	66·4	0·00518

im Mittel: $k = 0·00511$.

Halbwertszeit = 135.

2, 4, 6 - Trimethyl-benzalchlorid.

Dieses bisher nicht beschriebene Derivat wurde aus dem 2, 4, 6-Trimethylbenzaldehyd³⁰ hergestellt, doch muß wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bei Gegenwart von Wasser die Reinigung unter Ausschluß von Wasser vorgenommen werden, nämlich durch wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation. Die Ausbeute betrug 85% d. Th.

0·1364 g Substanz gaben 0·1919 g AgCl (CARIUS).

$C_{10}H_{13}Cl_2$. Gef. Cl 34·8%.

Ber. Cl 34·93%.

Bei der Vakuumdestillation wurde eine schwer bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche durch Abkühlung zum Erstarren ge-

³⁰ GATTERMANN, Liebigs Ann. 347, 1906, S. 374.

bracht werden konnte. Die Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid kristallisiert in farblosen Kristallen vom Schmp. 37° und zeigt den Sdp. 13 mm: 139 bis 140° . Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch die angegebene Kristallisation aus Methanol kann nur unter großen Substanzverlusten durch starkes Abkühlen der Lösung vorgenommen werden. Das Lösungsmittel muß völlig wasserfrei sein, da sonst teilweise Verseifung eintritt.

Die Oxydation des verseiften Trimethyl-benzalchlorides mit Permanganat geht nicht glatt vor sich, da anscheinend auch die Methylgruppen angegriffen werden. Am zweckmäßigsten erwies sich die Oxydation mit gefällttem Silberoxyd und verd. Kalilauge. Nach Filtration und Ansäuern des Filtrates mit sehr verd. Salpetersäure wurden 70% d. Th. an 2, 4, 6-Trimethylbenzoesäure vom Schmp. 146° erhalten.

2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid verseift bei 50° mit verd. Azeton (1 : 1) augenblicklich. Eine Erniedrigung der Temperatur auf 0° konnte zur Bestimmung des Umsatzes wegen der geringen Löslichkeit bei dieser Temperatur nicht angewandt werden. Es wurde daher nicht wie bisher mit einem Gemisch gleicher Volumteile Azeton und Wasser verseift, sondern mit einem solchen von 20 cm^3 Wasser in 50 cm^3 Azeton, wobei leicht meßbare Umsätze erhalten wurden. Um nun die Verseifungsgeschwindigkeit des Trimethyl-benzalchlorides einigermaßen mit der der vorher beschriebenen Produkte vergleichen zu können, ist ja früher auch 4-Methyl-benzalchlorid mit einem verd. Azeton (2 : 5) verseift worden.

Verseifung: Anfangskonzentration an 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid = 0.013
Temperatur: 50° ; Lösungsmittel: verd. Azeton (2 : 5).

t	x	k
20	65.61	0.0533
30	79.7	0.0530
40	88.1	0.0531

im Mittel: $k = 0.0531$.
Halbwertszeit = 12

Die Dauer des 50%igen Umsatzes bei der Verseifung mit verd. Azeton (1 : 1) bei 50° , errechnet sich durch Vergleich mit den Werten des 4-Methyl-benzalchlorides zu 0.4.

Über den 3, 5-Dichlor-benzaldehyd

Von

FRITZ ASINGER und GUNTHER LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

Zur Herstellung dieses bisher unbekannten Aldehydes wurde vom 3, 5-Dichlortoluol ausgegangen, welches durch Chlorierung in der Seitenkette in das entsprechende Benzalchlorid übergeführt wurde, das durch Verseifen mit Schwefelsäure den 3, 5-Dichlor-benzaldehyd ergab. Die Darstellung des 3, 5-Dichlortoluols wurde vom *o*-Toluidin bzw. *o*-Azettoluid aus bewerkstelligt, welches letzteres durch Chlorieren in das 3, 5-Dichlor-2-azettoluid übergeführt wurde. Die direkte Chlorierung von Azet-*o*-toluid mit gasförmigem Chlor wurde nach einer Angabe von BURES und Mitarbeitern¹ durchgeführt. Nach unseren Versuchen verläuft sie glatt und in guten Ausbeuten. Durch Verseifen des Dichlor-azettoluides und Eliminierung der Aminogruppe aus dem entstandenen Dichlortoluidin wurde 3, 5-Dichlortoluol erhalten. CLAUS und STAPELBERG² führten die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, ORTON und CHATTAWAY³ mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr durch, ohne Ausbeuten anzugeben. Wir zogen es vor, die Verseifung mit verd. Schwefelsäure durchzuführen, welche gute Ausbeuten liefert, lästiges Stoßen vermeidet und Arbeiten im offenen Gefäß gestattet. Die Eliminierung der Aminogruppe geht leicht und in guter Ausbeute nach der allgemein gebräuchlichen Methode durch Verkochen des Diazoniumproduktes in Äthanol vor sich. Auch die Chlorierung in der Seitenkette des 3, 5-Dichlortoluols bietet keine Schwierigkeiten. Die Verseifung des 3, 5-Dichlor-benzalchlorides mit konz. Schwefelsäure oder Oleum von 5—8% SO₃⁴ liefert bei Zimmertemperatur die besten Ergebnisse. Ein Versuch, 3, 5-Dichlor-benzalchlorid im Rührautoklaven mit Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Kalziumhydroxyd als säurebindendes Mittel

¹ Chemicke listy 21, 1927, S. 108; Chem. Centr. 1927, II, S. 1345.

² Liebigs Ann. 274, 1893, S. 292.

³ Journ. Chem. Soc. London 77, 1892, S. 79.

⁴ ERDMANN und SCHWECHTEN, Liebigs Ann. 272, 1892, S. 144.

bei 200° zu verseifen, ergab das überraschende Ergebnis einer quantitativen Disproportionierung des entstandenen Aldehydes zu dem entsprechenden Benzylalkohol bzw. der Karbonsäure. Mit der näheren Untersuchung dieser Tatsache werden wir uns demnächst beschäftigen.

Beschreibung der Versuche.

3,5-Dichlortoluol: 100 g *o*-Azettoluid wurden in 300 cm³ Eisessig gelöst und in diese Lösung ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich bis auf zirka 90°, dann beginnt die Temperatur wieder abzusinken. Als zirka 65—60° erreicht waren, wurde die Chlorierung unterbrochen (Dauer: 1 bis 1½ Stunden). Durch Evakuieren wurde vom Chlor und Chlorwasserstoff größtenteils befreit und durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle vom Schmelzpunkt 175°, können nach Auswaschen mit heißem Wasser sofort verseift werden (Ausbeute an 3,5-Dichlor-2-azettoluid: 85—90% d. Th.). Durch einmalige Kristallisation aus Äthanol zeigte das Produkt den Schmp. 185°.

218 g (1 Mol) des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 175° wurden in 700 cm³ Alkohol gelöst, mit 200 cm³ Wasser und 200 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wurde alkalisch gemacht (350 g NaOH) und das Amin durch Wasserdampfdestillation isoliert. Ausbeute: 80—85% d. Th. Durch Kristallisation aus verd. Alkohol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 57—59°.

59 g des rohen Dichlor-*o*-toluidins werden in 280 cm³ Äthanol gelöst, mit 120 cm³ Salzsäure ($d = 1.19$) versetzt und mit 23 g gepulvertem Natriumnitrit diazotiert und bei zirka 60° verkocht. Die Abtrennung des Halogenkohlenwasserstoffes erfolgt durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des mit Wasser verdünnten Destillates (Ausbeute: 80—85% d. Th.) vom Sdp.₇₅₀ 200° (korr.) und Schmp. 26°.

3,5-Dichlor-benzaldehyd: In 160 g (1 Mol) 3,5-Dichlortoluol wurde bei 180—190° (innen) Chlorgas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 69 g betrug (Dauer: 10—12 Stunden). 50 g des Reaktionsproduktes wurden mit 200 g rauchender Schwefelsäure von zirka 8% SO₃ bei Zimmertemperatur während zirka 30 Stunden gerührt. Nach Eingießen in Eiswasser wurde der ausgefällte Aldehyd abfiltriert, in Äther gelöst und über die Bisulfitverbindung

gereinigt. Die Ausbeute beträgt 70—80% d. Th., neben 8—12% d. Th. 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188°. Durch Kristallisation aus Petroläther oder verd. Methanol kann der Aldehyd völlig rein erhalten werden.

0.1783 g Substanz gaben 0.3532 g CO₂ und 0.0415 g H₂O

0.0588 g „ „ 0.0963 g AgCl (CARIUS).

C₇H₄OCl₂. Gef. C 54.03, H 2.6, Cl 40.51%.

Ber. C 54.22, H 2.32, Cl 40.54%.

3,5-Dichlor-benzaldehyd kristallisiert in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche bei 65° schmelzen. Der Sdp. liegt bei 235 bis 240° (748 mm). Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in heißem Wasser und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Oxydation: 0.5 g Aldehyd gaben, mit überschüssiger Permanganatlösung am Wasserbad behandelt, 0.4 g 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188° (74% d. Th.).

Derivate des 3,5-Dichlorbenzaldehydes.

Natriumbisulfitverbindung: Die in feinen farblosen Nadelchen kristallisierende Bisulfitverbindung ist in Wasser äußerst leicht löslich und spaltet beim Erhitzen mit Wasser leicht Aldehyd ab.

0.2398 g Substanz gaben 0.0650 g Na₂SO₄.

C₇H₄OCl₂.SO₃HNa. Gef. Na 8.78%.

Ber. Na 8.24%.

Aldoxim: 1.7 g (0.01 Mol) Aldehyd werden mit 1.1 g Natriumkarbonat, 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 cm³ Wasser versetzt. Hierauf verdünnt man mit Methanol zur völligen Lösung. Nach dem Abdunsten des Alkohols und Kristallisation aus Ligroin, Benzol-Petroläthergemischen oder verd. Essigsäure schmilzt das Oxim bei 112°.

0.1702 g Substanz gaben 10.55 cm³ bei 17° und 757.6 mm.

C₇H₅ONCl₂. Ber. N 7.37%.

Gef. N 7.28%.

Phenylhydrazon: 3.5 g (0.02 Mol) Aldehyd wurden in 25 cm³ Alkohol gelöst, mit 2.16 g Phenylhydrazin versetzt, aufgeköcht und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wurde aus Petroläther umkristallisiert, wobei schwach gelb gefärbte glänzende Kristallnadeln vom Schmp. 106.5° erhalten wurden.

0.1427 g Substanz gaben 12.8 cm^3 bei 19° und 758 mm .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Gef. N 10.45% .

Ber. N 10.57% .

3,5-Dichlor-benzalchlorid: 17.6 g (0.1 Mol) Aldehyd wurden mit 20.8 g Phosphorpentachlorid versetzt, wobei unter Erwärmung Verflüssigung eintritt. Durch Eingießen in Eiswasser wurde das Rohprodukt in fester Form ausgeschieden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und verd. Essigsäure wurden farblose Kristalle vom Schmp. 36.5° erhalten (Ausbeute: 18 g , d. s. 80% d. Th.), welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.0811 g Substanz gaben 0.2013 g AgCl (CARIUS).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$. Gef. Cl 61.41% .

Ber. Cl 61.7% .

Disproportionierung des 3,5-Dichlorbenzaldehydes.

8.75 g ($\frac{1}{20} \text{ Mol}$) Aldehyd wurden während vier Stunden unter lebhaftem Rühren mit konzentrierter Kalilauge (50 g Kaliumhydroxyd und 50 g Wasser) am Wasserbad behandelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde vom 3,5-Dichlorbenzylalkohol abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert (Ausbeute: 4 g , d. s. 90% d. Th.). Durch Kristallisation aus Benzol wurden farblose Kristalle vom Schmp. 82° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 80° schmelzenden 2,5-Dichlorbenzylalkohol zeigte starke Depression.

0.2126 g Substanz gaben 0.3680 g CO_2 und 0.0647 g H_2O

0.1440 g „ „ 0.2318 g AgCl (CARIUS).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}_2$. Gef. C 47.21 , H 3.40 , Cl 39.82% .

Ber. C 47.46 , H 3.41 , Cl 40.11% .

Durch Ansäuern des ausgeätherten Filtrates wurden 4.5 g 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188° (korr.) (aus verd. Essigsäure oder durch Vakuumsublimation) erhalten, d. s. 90% d. Th.

3,5-Dichlor-benzylchlorid: 8.8 g 3,5-Dichlorbenzylalkohol wurden mit 9 g Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht und schließlich am Wasserbade erwärmt. Beim Verrühren mit Wasser wurde das ölige Reaktionsprodukt allmählich kristallin. Durch Kristallisation aus Methanol wurden 8.8 g farblose Kristalle vom Schmp. 36° erhalten, d. s. 91% d. Th. 3,5-Dichlor-benzylchlorid und 3,5-Dichlor-benzalchlorid haben den gleichen Schmp. 36° . Beim Zusammenbringen tritt sofort Verflüssigung ein.

0.1890 g Substanz gaben 0.4135 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_3$. Gef. Cl 54.12%.

Ber. Cl 54.42%.

3,5-Dichlorzimtsäure.

4 g Aldehyd wurden mit 2.5 g Natriumazetat und 1.9 g Essigsäureanhydrid 18 Stunden im Stickstoffstrom am Rückflußkühler erhitzt (Badtemperatur: 180—210°). Die übliche Aufarbeitung lieferte 3.9 g 3,5-Dichlorzimtsäure, d. s. 76.4% d. Th.

0.1444 g Substanz gaben 0.2624 g CO_2 und 0.0362 g H_2O .

0.0939 g „ „ 0.1236 g AgCl (CARIUS).

$C_9H_6O_2Cl_2$. Gef. C 49.65, H 2.80, Cl 32.57%.

Ber. C 49.77, H 2.78, Cl 32.72%.

3,5-Dichlorzimtsäure kristallisiert aus Benzol-Petroläthergemischen in feinen Nadeln, aus verd. Essigsäure in derben Spießen vom Schmp. 176° (korr.). Ein Mischschmelzpunkt mit der bei 188° schmelzenden 3,5-Dichlorbenzoesäure liegt bei zirka 150°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Durch Oxydation der 3,5-Dichlorzimtsäure (0.5 g) mit Kaliumpermanganat (1 g) in der Siedehitze (6 Stunden) wurden 0.39 g 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 179° erhalten. Durch Vakuumsublimation und Kristallisation aus verd. Essigsäure konnte der Schmp. auf 186° gesteigert werden. Ein Mischschmelzpunkt mit 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188° lag bei 187°.

3,5-Dichlor- α , β -dibrom-dihydro-zimtsäure: 2 g Dichlorzimtsäure in 100 cm^3 Chloroform wurden, mit 1.5 g Brom versetzt, einige Tage stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wird der Rückstand aus Eisessig und dann aus einem Benzol-Petroläthergemisch umkristallisiert und zeigte den Schmp. 209° (korr.).

0.0977 g Substanz gaben 0.1721 g (AgCl + AgBr) (CARIUS) und 0.1489 g AgCl (ROSE).

$C_9H_6O_2Cl_2Br_2$. Gef. Cl 18.76, Br 42.68%.

Ber. Cl 18.82, Br 42.42%.

Hexazyankobaltisäure und *n*-Propylalkohol

Von

FRANZ HÖLZL, WALTER BRELL und GUIDO SCHINKO

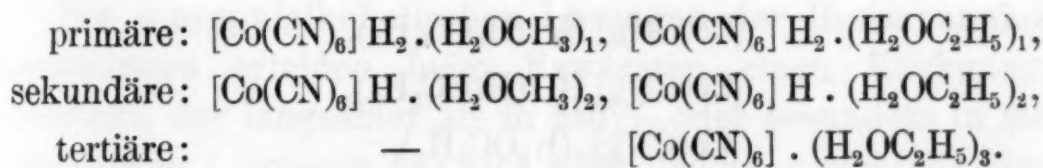
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1933)

1. Die *n*-Propoxoniumhexazyankobaltiate.

Hexazyankobaltisäure bildet mit Methylalkohol zwei¹, mit Äthylalkohol jedoch drei² Additionsverbindungen, die durch Isolierung oder durch Dampfdruckmessungen nachgewiesen wurden und als primäre, sekundäre bzw. tertiäre Alkoxoniumsalze aufzufassen sind³:



Die Nichtexistenz des tertiären *Methoxoniumsalzes* der dreibasischen Hexazyankobaltisäure wurde auf den äußerst schwach basischen Charakter des Ampholyts Methylalkohol zurückgeführt². Da mit dem Eintritt von positivierenden CH₂-Gruppen die basischen Eigenschaften der Alkohole zunehmen, konnte das tertiäre *Äthoxonium-* und ebenso das tertiäre *Propoxoniumsalz* isoliert werden. Dieses wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die *n*-propylalkoholische Lösung von Hexazyankobaltisäure oder Äthoxoniumhexazyankobaltiat, die selbst etwas Wasser enthalten darf, ausgefällt³. Ebenso bildet es sich beim Einengen der propylalkoholischen Lösungen der Säure, das am besten durch Abdampfen im Vakuum vollzogen wird.

Zur Analyse wurde der so erhaltene Bodenkörper zwischen

¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 29, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 29.

² F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 249, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 249.

³ Vergl. dazu F. HÖLZL, TH. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 241, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 241.

Filtrierpapier getrocknet und mit Lauge gegen Phenolphthalein titriert.

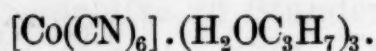
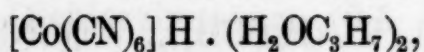
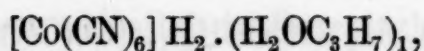
Gef.: 54·60% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Ber. für $[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot (\text{H}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_3$: 54·75% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Die propylalkoholische (allgemein alkoholische) Hexazyano-kobaltisäurelösung enthält somit nicht die freie Säure, sondern deren Propoxonium-(Alkoxonium-)salz: $[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{H}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

Die Alkoxoniumverbindungen sind als echte Salze in den höheren Alkoholen schwerer löslich. Wie Versuche ergaben, geht auch die Löslichkeit der freien Hexazyano-kobaltisäure in Alkohol mit dessen steigendem Molekulargewicht stark zurück. Dieser Rückgang wird vorwiegend durch die Bildung der erwähnten Alkoxoniumsalze verursacht, die in gesättigten alkoholischen Säurelösungen als Bodenkörper beobachtet wurden.

Der Dreiwertigkeit der Hexazyano-kobaltisäure entsprechend, existieren *drei* Propoxoniumsalze: das primäre, das sekundäre und das tertiäre *n*-Propoxoniumhexazyano-kobaltiat:



Ihre Existenz wurde durch Isolierung des tertiären Salzes und durch Dampfdruckmessungen von dessen Verwitterungsprodukten mittels eines Differentialtensimeters festgestellt. Die Ver-

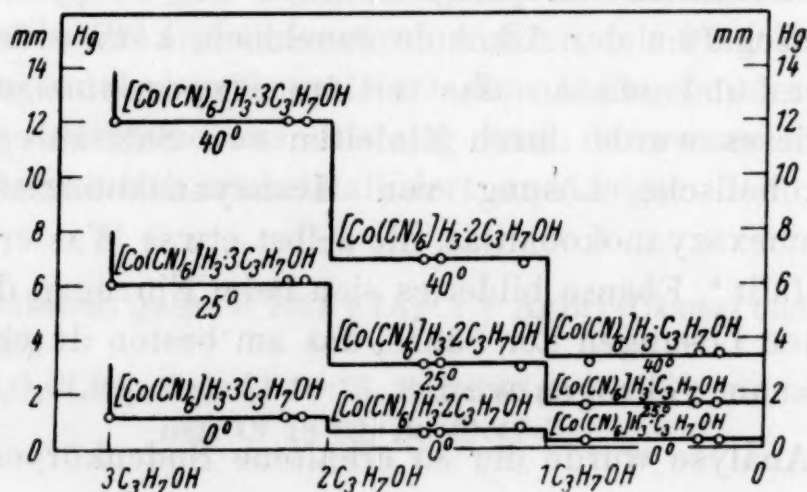


Fig. 1.

witterung der fein zerriebenen und an den Gefäßwänden gleichmäßig verteilten Substanz wurde durch Evakuieren und vorsichtiges Erwärmen in einem Luftbad herbeigeführt. Der Alkoholgehalt

der partiell verwitterten Produkte wurde durch Wägung und durch Titration bestimmt. Die Resultate bringt die Tabelle 1, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 1.

Mole Alkoholgehalt Mittelwert aus Wägung u. Titration	Dampfdruck in mm			Zugehörige Verbindung
	0°	25°	40°	
3.00	1.1	6.0	12.0	} $[\text{Co}(\text{CN})_6] (\text{H}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_3$
2.19	1.2	6.2	12.0	
1.53	0.6	3.2	7.0	} $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_2$
1.13	0.8	3.0	6.8	
0.82	0.4	1.6	3.2	} $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_2 \cdot (\text{H}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_1$
0.18	0.3	1.7	3.5	

2. Das System Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol bei erhöhter Temperatur und der Einfluß geringer Wasserzusätze auf den Reaktionsablauf.

Die *n*-propylalkoholischen Lösungen der Hexazyanokobaltisäurelösungen erleiden beim Erwärmen einen Rückgang des Säuretiters, der langsamer als in äthyl- oder besonders in methylalkoholischen Lösungen vor sich geht, jedoch gleichfalls eine Abhängigkeit vom Wassergehalt der Systeme zeigt.

Der Rückgang des Säuretiters ist mit einem Ausfallen gefärbter Bodenkörper verbunden: in wasserfreien oder wasserarmen Systemen fallen violette isonitrilhaltige Niederschläge aus, in wasserreicheren Systemen sind die Niederschläge hellrosa gefärbt und enthalten kein Isonitril.

Die folgenden Tabellen 2—4 zeigen zunächst die gesetzmäßige Titerabnahme der Systeme Hexazyanokobaltisäure und *n*-Propylalkohol und den Einfluß geringer Wasserzusätze.

Zur Durchführung der Versuche wurden kleine Mengen (*E* in g) tertiäres *n*-Propoxoniumhexazyanokobaltiat abgewogen, mit einem gemessenen Volumen (*V* in cm^3) *n*-Propylalkohol in kleine Bombenrohre eingeschmolzen und im Dampfraum eines siedenden Wasserbades, also auf zirka 98° C konstant erhitzt. Nach Ablauf von *t* Stunden wurden die Röhren abgekühlt, geöffnet und teils mit, teils ohne Bodenkörper nach dem Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser (wobei die Bodenkörper in Lösung gehen) gegen Phenolphthalein mit 0.1 *n*-Natronlauge (Verbrauch = *L* cm^3) titriert. In den Tabellen wird die Abnahme der verbrauchten Maßlösung,

analog den früheren Mitteilungen^{1, 2} durch LF/E zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 2.

Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol, absolut.

$V = 5 \text{ cm}^3$; $E = 0.1-0.12 \text{ g}$. Fig. 2, a.

t	LF/E	t	LF/E	t	LF/E
0	100.00	48	82.25	144	56.70
0	99.98	78	70.95	144	56.47
28	88.10	78	70.74	176	55.96
28	87.82	100	66.42	176	56.50
48	81.56	100	66.13		

Die Titerabnahme erfolgt stetig. Nach etwa 140—150 Stunden wird der LF/E mit rund 56.5 konstant.

Tabelle 3.

Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol, 98% ig.

Graphische Darstellung. Fig. 2, c. $E = 0.5-0.15 \text{ g}$, $V = 3-5 \text{ cm}^3$.

t	LF/E	t	LF/E	t	LF/E
0	100.0	42	48.3	67	48.1
12	62.6	42	24.8 ⁴	91	47.4
23	53.8	42	48.3 ⁵	122	47.5

Die Titerabnahme erfolgt nach Zusatz von 2% Wasser rascher als in absolut alkoholischen Systemen. Der LF/E -Wert wird nach rund 40 Stunden mit etwa 48% seines ursprünglichen Wertes konstant.

Aus dem Versuch $t = 67$ Stunden wurde der Körper XII isoliert, dessen Formelbild aus dem chemischen Verhalten und der Analyse nach S. 356 ermittelt wurde.

Tabelle 4.

Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol, 90% ig.

$V = 2.5 \text{ cm}^3$, $E = 0.09-0.12 \text{ g}$, Fig. 2, d.

t	LF/E	t	LF/E	t	LF/E
0	100.0	22	51.9	73	33.3
7	75.7	22	50.6	73	33.7
7	75.1	35	46.4	95	32.5 ⁶
14	57.7	35	45.7	95	33.3
14	57.2	47	41.0	120	33.3
16	56.4	47	40.6	120	32.9
16	56.7				

⁴ Titration ohne Bodenkörper.

⁵ Aus Versuch $t = 42$ Stunden berechnet. Körper XII.

⁶ Aus dieser Lösung wurde ein rosa gefärbter Körper XV isoliert.

Die Versuchsergebnisse dieser drei Versuchsreihen sind in Fig. 2 als Kurve *a*, *c*, bzw. *d* eingetragen. Man ersieht daraus, daß Zusatz von 10% Wasser zum System Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol anscheinend den stetigen Ablauf der Reaktion stört. Die Titerabnahme erfolgt in den ersten 14 Stunden bis zum Werte $LF/E = 57$ sehr rasch, von diesem Punkte ab jedoch bedeutend langsamer.

Ähnlich verhält sich die 80%ige äthylalkoholische Lösung; doch tritt in diesem Fall die Unstetigkeit bei 66% des ursprünglichen Titerwertes auf, so daß die Erklärung dieser Beobachtung durch stufenweise Veresterung der dreibasischen Hexazyanokobaltisäure naheliegt⁷.

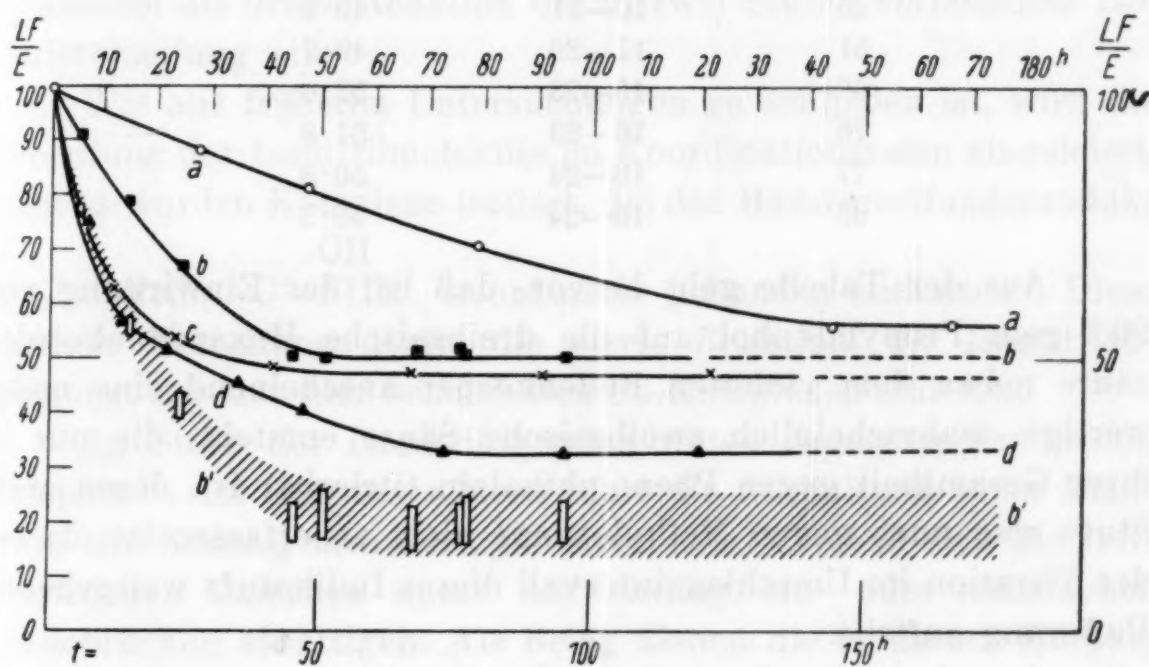


Fig. 2.

Im System mit 90%igem Propylalkohol tritt jedoch die Unstetigkeit in der Titerabfallskurve bei etwa 57% des Anfangswertes auf. Es scheinen somit anfangs *zwei* Reaktionen, die sich in ihrer Wirkung addieren, zu verlaufen, nach dem Unstetigkeitspunkt jedoch nur mehr *eine* Reaktion den Titerabfall zu verursachen. (Vgl. S. 354.)

Die Systeme Hexazyanokobaltisäure — *n*-Propylalkohol (99%ig), in denen stets violette Bodenkörper auftreten, wurden in analoger Weise mit Natronlauge gegen Phenolphthalein und auch gegen Methylorange titriert. Die Zusammenstellung der Ti-

⁷ Vergl. F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 259, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 259.

trationswerte in Tabelle 5 zeigt — die Kurven *b* und *b'* in Fig. 2 stellen diese Versuche graphisch dar —, daß mit Methylorange nur ein ganz allmählicher Farbumschlag beobachtet wurde.

Tabelle 5.

Hexazyankobaltisäure—*n*-Propylalkohol, 99% ig.

$V = 5 \text{ cm}^3$, $E = 0.07-0.12 \text{ g}$. Fig. 2, *b* und *b'*.

<i>t</i>	Titrat. gegen Methylorange	Titrat. gegen Phenolphthalein
	LF/E	LF/E
0	100.0	100.0
0	99.7	100.0
6	91.0	91.0
15	56—59	79.3
25	39—44	67.3
45	16—21	49.4
51	17—26	49.7
68	15—23	52.0
76	16—23	51.8
77	16—24	50.3
95	16—24	50.5

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei der Einwirkung von 99%igem Propylalkohol auf die dreibasische Hexazyankobaltisäure neben dem violetten Bodenkörper anscheinend eine mehrwertige, wahrscheinlich zweibasische Säure entsteht, die nur in ihrer Gesamtheit gegen Phenolphthalein titrierbar ist, deren erste Stufe aber auch gegen Methylorange nicht zu erfassen ist, da bei der Titration im Umschlagsintervall dieses Indikators weitgehende Pufferung auftritt.

Aus den Titrationswerten der Tabelle 5 — gegen Phenolphthalein — geht hervor, daß hier die Konstanz des LF/E -Wertes nach etwa 75 Stunden bei 50—51% des Anfangswertes eintritt. Aus dem Vergleich der Kurven *a*—*d* in Fig. 2 sieht man, daß steigender Wassergehalt die Titerabnahme beschleunigt.

Der Titerabnahme liegen *zwei* Reaktionen zugrunde: 1. die Veresterung der Hexazyankobaltisäure zu isonitrilhaltigen Komplexen, 2. die Abspaltung freier Blausäure aus diesen Komplexen. Die erste Reaktion erfolgt vorwiegend in wasserfreien Lösungen, die zweite wird durch Wasserzusatz stark beschleunigt. Als Beleg hierfür dienen die azidimetrischen Titrations (Tab. 2—5), sowie der qualitative Nachweis von Isonitril durch den Geruch bzw. nach GUILLEMARD⁸ sowie von Blausäure mit Ferro-ferrisalze (siehe Tab. 6).

⁸ GUILLEMARD, Ann. chim. phys. 14, 1908, S. 311.

Bei Anwesenheit von mehr Wasser tritt an Stelle von Isonitril Alkylamin auf, das am Geruche und an der alkalischen Reaktion der Dämpfe der mit Lauge versetzten und erhitzten Lösungen erkannt wurde. Nebenher entsteht Ameisensäure.

Tabelle 6.

Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol (Reaktionstemperatur zirka 98°).

Wasser- zusatz in %	Reaktions- dauer in Stunden	Bodenkörper Gehalt an		Gasphase bzw. Lösung Gehalt an		
		HCN	CNR	HCN	CNR	RNH ₂
0	100	+	+	+	+	—
10	95	+	—	+	—	+

Außer der Veresterung zu isonitrilhaltigen Komplexen und der Abspaltung freier Blausäure tritt also in wasserhaltigem Propylalkohol als *dritte* Reaktion die in zwei Stufen verlaufende Isonitrilverseifung ein.

Wie aus früheren Untersuchungen zu schließen ist, wird die Verseifung der Isonitrilmoleküle im Koordinationsraum eingeleitet, denn es wurden Komplexe isoliert, die das Halbverseifungsprodukt

des Isonitrils $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{—NHR}$ koordinativ gebunden enthalten⁹. Diese partielle Verseifung dürfte die *vierte* Reaktion, die Isonitrilabspaltung, aus den hier behandelten Co-Komplexen einleiten.

An Stelle der Isonitrilliganden treten Aquogruppen in den Komplex¹⁰. Im Gegensatz hiezu führt die Abspaltung freier Blausäure zur Bildung mehrkerniger Komplexe¹¹, indem sich die freigewordenen Valenzen unter Aufrichtung ein- oder mehrfacher Zyanobrücken absättigen. Als Beleg dienen die isolierten Körper, die den in den früheren Mitteilungen¹² beschriebenen vollständig analog sind.

3. Die Reaktionsprodukte.

Der nach Versuch *t* = 42 Stunden der Tab. 3 aus 98%igem *n*-Propylalkohol isolierte Körper XII zeigt dunkelviolette Farbe. Er wurde abfiltriert, mit *n*-Propylalkohol gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet, wobei keine wesentliche Farbenänderung zu beobachten war.

⁹ FRANZ HÖLZL, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 689; 51, 1929, S. 953, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 689; 137, 1929, S. 953.

¹⁰ Fünfte Reaktion.

¹¹ Sechste Reaktion.

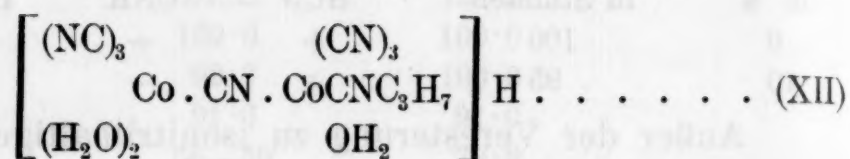
¹² FRANZ HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 29, 249, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 29, 249.

Die Analyse ergab:

Co 27·80, C 30·51, H 3·13, N 26·56, O 12·00 %, während sich

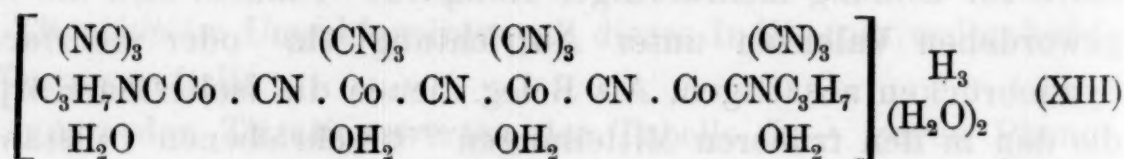
Co 27·90, C 31·21, H 3·07, N 26·48, O 11·35 % für $\text{Co}_2\text{C}_{11}\text{N}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$ berechnen.

Die Bruttoformel $\text{Co}_2\text{C}_{11}\text{N}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$ läßt sich in die Formel XII ausdeuten:



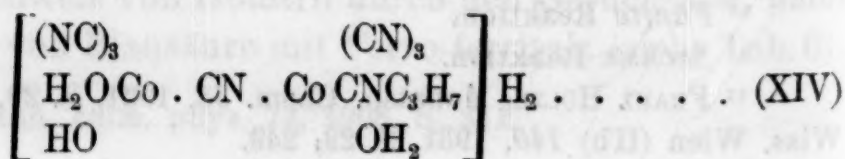
Dieser Körper löst sich nur in alkoholfuchtem Zustand. Seine sauren Eigenschaften wurden maßanalytisch bestimmt.

Das Gewicht des getrockneten Bodenkörpers, der identisch mit XII ist, wurde in einem Parallelversuch ermittelt. 0·0697 g der trockenen Substanz XII verbrauchten 2·34 cm³ 0·1 n/NaOH. Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht der Säure XII zu 298, deren Molekulargewicht laut Formel 423·9 beträgt. Die Verbindung verhält sich somit ziemlich genau wie eine 1·5 basische Säure, was zur Aufstellung einer vierkernigen Formel, die einer dreibasischen Säure entspricht, Anlaß geben könnte. Als solche käme etwa die Formel

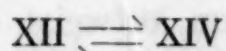


in Betracht, die jedoch den gefundenen Analysenwerten weniger entsprechen würde.

In Anbetracht dieses Umstandes und der relativ geringeren Entstehungswahrscheinlichkeit vierkerniger Verbindungen, die sich aus dem Zusammentreffen von vier, in diesem Falle paarweise gleichen Komplexbruchstücken ergibt, halten wir die Formel XII für eher zutreffend und erklären die titrimetrisch nachgewiesene höhere Säurewertigkeit mit der Herausbildung eines Dissoziationsgleichgewichtes zwischen XII und einem Körper der Formel XIV,



das nach WERNER-PFEIFFER und nach eigenen Messungen¹³ für Aquo- und Hydroxokomplexe charakteristisch ist:



Aus dem System Hexazyanokobaltisäure — 90%iger *n*-Propylalkohol wurde nach 95stündigem Erwärmen auf 98° der ausfallende, dunkelrosa gefärbte Bodenkörper abfiltriert, mit Propylalkohol gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die trockene Substanz entwickelt im Gegensatz zum Körper XII mit Lauge keinen Isonitrilgeruch; wohl aber läßt sich im Filtrat von diesem Bodenkörper Propylamin nachweisen (Tab. 6).

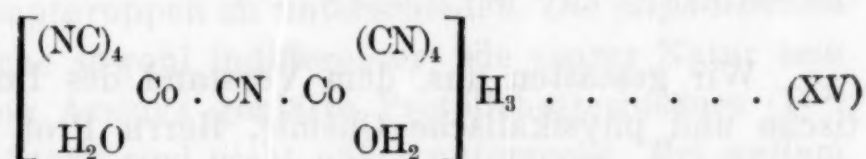
Die Analyse der getrockneten Substanz ergab

Co 29·14, C 27·04, H 3·62, N 31·96, O 8·24 %,

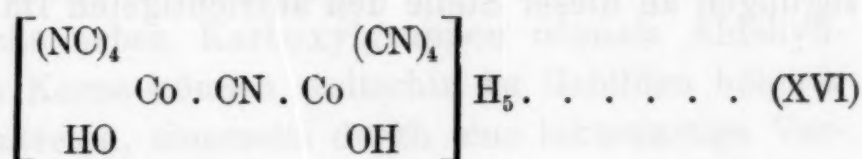
während sich

Co 30·03, C 27·48, H 3·29, N 32·06, O 8·14 %

für $\text{Co}_2\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_2$ berechnen, was einem Körper der Formel XV

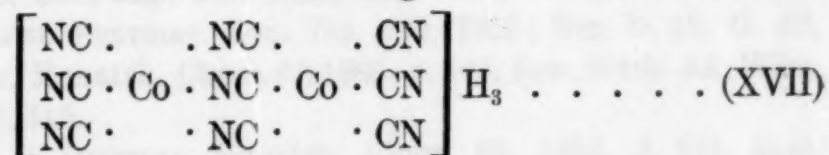


entspricht, der, saurer Natur, aus gleichen Gründen wie oben mit einem Körper:



im Gleichgewicht $\text{XV} \rightleftharpoons \text{XVI}$ steht.

Nach längerem Erwärmen im Vakuum wurde ein Gewichtsverlust von 8·4% beobachtet, der dem Wassergehalt der Substanz von 9·17% nahekommt. Der Trockenrückstand ist in Wasser praktisch unlöslich und scheint neben geringen Mengen Kobaltoxyd vorwiegend aus einer komplexen Zyanokobaltisäure zu bestehen. Hiefür spricht die teilweise Löslichkeit des Rückstandes in Lauge beim Erwärmen. Dieser Verbindung kann wohl die Formel



zugespochen werden.

¹³ FRANZ HÖLZL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 139, 1930, S. 523.

Die über dem Bodenkörper XII stehende Lösung entwickelt auf Zusatz von Lauge Isonitril (Tab. 6). Da sie vor dem Laugezusatz stark saure Reaktion aufweist (Tab. 3, Versuch $t = 42^h$), ist die Existenz von freiem Isonitril ausgeschlossen. Das durch Lauge abspaltbare Isonitril muß sich daher in „geschützter Stellung“, also in koordinativer Bindung befinden. Die Lösung wasserfreier oder wasserarmer Systeme enthält somit isonitrilhaltige komplexe Säure, die im oben geschilderten Reaktionsablauf zwischen Hexazyankobaltisäure und *n*-Propylalkohol neben dem festen Bodenkörper entsteht.

In Systemen mit höherem Wassergehalt bildete sich auf dem Wege über isonitrilhaltige Komplexe isonitrilfreie Zyanokobaltisäure als Bodenkörper (XVI). Die darüberstehende Lösung entwickelt mit Lauge kein Isonitril. Ihr Alkylamingehalt rührt von der Verseifung der aus den primär entstehenden Komplexen abgespaltenen Isonitrilliganden zu Propylamin und Ameisensäure her.

Wir gestatten uns, dem Vorstand des Instituts für theoretische und physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. ROBERT KREMANN, für die Überlassung der Arbeitsstätte und der Apparaturen sowie für die erteilten wertvollen Ratschläge und nützlichen Anregungen an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

welch
Flech
Agen
sogen
bilde
eng g
mäßi
Flech
könn
Die r
reich
stoffe
b-Or
reste
Ordn
häng
Hyd
soge
säur
PFAU
ASAR
die

1930
Wien

Sitzl

Über Enzyme der Flechten und über die Konstitution der Umbilikarsäure

Von

GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1933)

Die merkwürdigen symbiotischen pflanzlichen Gebilde, welche sich aus Algen und Pilzen aufbauen, die sogenannten Flechten, erzeugen durch eine Wechselwirkung der Pilz- und der Agenkomponente charakteristische organische Verbindungen, die sogenannten Flechtenstoffe. Wenn wir uns bemühen, diese Gebilde nach chemischen Gesichtspunkten einer gewissen, nicht zu eng gefaßten Einteilung zu unterwerfen, so erscheint es zweckmäßig, folgende Hauptgruppen zu unterscheiden. *Die aliphatischen Flechtenstoffe*, welche sowohl indifferent, wie saurer Natur sein können, wie die von ASAHINA geklärte Protolichesterinsäure (I) ¹. Die meisten dieser Stoffe sind nicht näher untersucht. Bei weitem reicher an Individuen ist die Schar der aromatischen Flechtenstoffe. Bausteine dieser Verbindungen sind meist Orzin oder *b*-Orzinkerne, welche neben Karboxylgruppen oftmals Aldehydreste tragen; diese Kerne können weiterhin zu Gebilden höherer Ordnung zusammentreten, einerseits durch eine laktonartige Verhängung einer Karboxylgruppe mit einer der phenolischen Hydroxylgruppen eines zweiten Phenolkarbonsäurerestes zu den sogenannten Depsiden, wie die Lekanorsäure (II), die Gyrophorsäure (III) ², die Evernsäure (IV), die Umbilikarsäure (V) ³, das von PFAU ⁴ in seiner Konstitution erkannte Atranorin (VI), die von ASAHINA ⁵ untersuchte Thamnolsäure (VII) u. a. Andererseits werden die primären Phenolkarbonsäuren in Verbindungen von kondens-

¹ Journ. Pharmac. Soc. Jap. 539, 1927, S. 1.

² Y. ASAHINA, Journ. Pharmac. Soc. Jap. 519, 1925; Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 3044; G. KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

³ G. KOLLER und G. PFEIFFER Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 241, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 47.

⁴ St. PFAU, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 650.

⁵ Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1196.

siertem Typ übergeführt, so der Cetrarsäure (VIII oder IX) ⁶, der Kaprarsäure und anderen verwandten Verbindungen. Als einzig geklärter Vertreter einer kleineren Gruppe ist die merkwürdige Usninsäure (X) ⁷, ferner die Vulpinsäure (XI) ⁸ und Pinastrinsäure (XII) ⁹ bemerkenswert. Außerdem sind einige gefärbte Verbindungen bekannt, wie die Chrysophansäure, welche der Anthrazenreihe anzugehören scheinen. Wenn wir uns nun die Frage vorlegen, welcher der Symbioten in der Flechte für die Entstehung dieser Stofftypen verantwortlich zu machen ist, so scheinen die Flechtenstoffe aliphatischer Natur wohl beiden Flechtenkomponenten ihre Entstehung zu verdanken. Eine eingehende Experimentaluntersuchung liegt über diesen Punkt nicht vor. Reichliches Tatsachenmaterial jedoch wurde über die örtliche Entstehung des Orzingebildes in der Flechte gesammelt. Es ließ sich nämlich feststellen, daß die Orzinabkömmlinge und ferner die Flechtensäuren selbst an den Pilzhypen und dem Pilze zugehörigen Zellen abgeschieden werden, so daß wohl kein Zweifel darüber herrscht, daß der Flechtenpilz als alleiniger Erzeuger der phenolischen Komplexe in Betracht kommt. Es sind nun auch *in vitro* gewisse Anhaltspunkte gewonnen worden, auf welche Weise der Pilz diese Orzinsynthese bewirken könnte. So gelang es H. CORNELIUS und H. v. PECHMANN ¹⁰ Azetondikarbonsäureester zu einem Orzintrikarbonsäureester (XIII) zu kondensieren, welcher allerdings eine der Karboxylgruppen in der Methylseitenkette trägt, an einer Stelle also, an welcher in keiner Flechtensäure bisher eine Karboxylgruppe angetroffen wurde.

Ähnlich ist es uns gelungen, Azetondikarbonsäureester mit Azetessigester zu einem asymmetrischen Orzindikarbonsäureester (XIV) ¹¹ zu kondensieren, der von einer Orzindikarbonsäure deriviert, welche bereits verschiedentlich als Baustein depsidischer Flechtensäuren angetroffen wurde. Es ist deshalb sehr wahr-

⁶ G. KOLLER und E. KRAKAUER, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 931, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)*, Suppl. 1929, S. 931; Y. ASAHINA, *Ber. D. ch. G.* 66, 1933, S. 700.

⁷ C. SCHÖPF, *Liebigs Ann.* 459, 1927, S. 233.

⁸ ZOPF, „Die Flechtenstoffe“, 1907, S. 72.

⁹ G. KOLLER und G. PFEIFFER, *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 160, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 141, 1932, S. 922.

¹⁰ H. CORNELIUS und H. v. PECHMANN, *Ber. D. ch. G.* 19, 1868, S. 1446.

¹¹ G. KOLLER und E. KRAKAUER, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 931, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)*, Suppl. 1929, S. 931.

scheinlich, daß die Orzinkerne im Flechtenorganismus mit Hilfe von Azetessigsäure und Azetondikarbonsäure, welche infolge ihres nahen Zusammenhanges mit der Zitronensäure den pflanzlichen Organismen leicht zur Verfügung steht, aufgebaut werden. Hiefür spricht auch die Tatsache, daß der Orzinkern niemals in freier Form in Erscheinung tritt, sondern immer in der Gestalt von Orzin-mono- oder Dikarbonsäuren. Es wäre allerdings auch möglich, daß der Orzinring ähnliche genetische Beziehungen zu den Zuckern aufweist, wie die Hexosen zu den Oxybenzolen. Es käme dann eine Methylhexose als Stammsubstanz für das Orzin in Betracht. Diese Annahme erscheint jedoch bis heute ohne jeden experimentellen Anhaltspunkt als nicht sehr wahrscheinlich.

Die so gebildeten Orzinkarbonsäuren müssen in den Flechten nun eine sehr rasche Veränderung in Wasser schwerlöslichen Verbindungen erleiden, da einkernige Orzinabkömmlinge bisher in den Flechten nicht nachgewiesen wurden und wenn, dann nur in sehr geringer Menge vorhanden sein dürften. Diese Umwandlungen bestehen einmal in einer laktonartigen Verknüpfung der primär gebildeten Orzinkarbonsäuren, welche zu den Flechtenstoffen von Depsidcharakter führt, anderseits dürften unter dem Einflusse eines anderen chemischen, sehr reaktionsfähigen Agens, des von der grünen Alge als erstes Assimilationsprodukt gewonnenen Formaldehyds eine Reihe von Veränderungen einsetzen, welche Formylierungen, also Einführung von Aldehydresten und Kernkondensationen, ferner Bildung von phenolisch gebundenem und esterartigem Methoxyl nach sich ziehen.

Nach dieser kurzen, zum Großteile hypothetischen Betrachtung der Flechtenstoffe möchten wir uns der Frage zuwenden, welche Bedeutung die Anhäufung von Flechtensäuren haben könnte. Die über diesen Punkt bisher geäußerten Meinungen sind wohl recht unbefriedigender Natur. Die Annahme, daß es sich in den oft stark giftigen Flechtensäuren um Schutzstoffe gegen Tierfraß handeln könne, wurde bereits durch Untersuchungen ZOPF⁸ sehr unwahrscheinlich gemacht¹². Ebenso hinfällig scheint die Behauptung, daß die Abscheidung der Flechtenstoffe einen gewissen Schutz gegen zu große Wasserverluste bilde. Andere Flechtenforscher vertraten die Ansicht, daß es sich in den Flechtenstoffen um Exkrete handle, also Auswurfstoffe, welche den Lebenszwecken des Flechtenorganismus nicht mehr dienstbar ge-

¹² ZOPF, „Die Flechtenstoffe“, 1907, S. 366.

macht werden können. Wenn diese Hypothese nun auch eventuell in manchen Fällen in Berücksichtigung zu ziehen ist, da eine gewisse Zufälligkeit des phytochemischen Geschehens in der Pflanze nach rein chemischen Reaktionsmöglichkeiten nicht gänzlich von der Hand zu weisen ist, so wäre es doch merkwürdig, daß die Flechte die von den ausgebeuteten Algenzellen mühsam aufgebauten, einfachen Kohlenstoffverbindungen in für sie fernerhin wertlose Flechtensäuren überführen sollte.

Wir hofften nun, der Frage nach dem Zwecke der Flechtensstoffe, allerdings bisher unter Beschränkung auf die depsidischen Flechtensstoffe von Lekaronsäuretyp, auf experimentellem Wege näherzukommen.

Wir machten die Annahme, daß die depsidischen Stoffe in den Flechten die Rolle von Reservestoffen spielen, welche bei mangelnder Assimilation durch die Algenzellen den Pilzbestandteilen als Nahrungsreserve dienen.

Entsprach diese Annahme den tatsächlichen Verhältnissen, so war es zu erwarten, daß die Flechtenpilze unter gewissen Vegetationsbedingungen enzymatische Stoffe in Aktion treten lassen müßten, welche die wasserunlöslichen Depside zu hydrolysieren vermögen und so die wasserlöslichen einfachen Orzin- und *b*-Orzinabkömmlinge zur Dessimilation bereitstellen. Betrachten wir das Vorkommen der Enzyme in der pflanzlichen und tierischen Welt, so finden wir, daß die Enzyme nicht planlos in den Organismen entstehen, sondern ganz spezifischen Zwecken dienen. Wir schöpfen daraus die wohl nicht anzuzweifelnde Berechtigung, aus dem Auftreten eines Enzyms überhaupt den Rückschluß zu ziehen, daß die Reaktion, welche durch eben jenes Enzym ausgelöst und katalysiert wird, auch tatsächlich in dem betreffenden Organismus vor sich geht und zu den notwendigen Lebensvorgängen zu zählen ist. Waren demnach in den Flechten enzymatische Stoffe nachzuweisen, welche imstande sind, Depside zu hydrolysieren oder sonst auf irgendeine Weise abzubauen, so war wohl die Annahme zu rechtfertigen, daß es sich in den Depsiden um Reservestoffe der Flechten handeln dürfte. Flechten mit depsidischen Inhaltsstoffen haben wir auch deshalb vor allen anderen in Untersuchung gezogen, da zu erwarten war, daß sich in diesen Flechten ein enzymatischer Abbau am ehesten nachweisen lassen werde. Denn das erste Stadium dieses Abbaues mußte in diesem Falle eine Hydrolyse sein, welche sich an relativ

leicht spaltbaren Depsidbindungen vollzieht, ein Vorgang, der in begünstigten Fällen so rasch ablaufen konnte, daß die Wahrnehmung desselben auf nicht zu große Schwierigkeiten stößt. Nach etlichen vergeblichen Versuchen ist es uns nun tatsächlich geglückt, in drei Fällen depsidspaltende Enzyme zu gewinnen. Aus *Umbilicaria pustulata* und *Umbilicaria deusta* wurden wässerige Auszüge gewonnen, welche sich als sehr energisch spaltend erwiesen. Es wurden rasch abgebaut Lekanorsäure, Gyrophorsäure, Evernsäure, Diploschistessäure, u. zw. wurden wider Erwarten keine Phenolkarbonsäuren, sondern Orzin und Orzinhalbäther gewonnen. Es ist demnach neben einem Depsidbindungen lösenden Enzym eine Karboxylase vorhanden. Nicht angegriffen wurden Atranorin, Umbilikarsäure. Die vorhandene Karboxylase wirkt rasch auf Orsellinsäure (XV), Everninsäure (XVI), nicht jedoch auf Paraorsellinsäure (XVII), *b*-Resorzylsäure (XVIII), Hydrochinonkarbonsäure (XIX), Pyrogallolkarbonsäure (XX). Sie ist demnach ganz spezifisch auf Orsellinsäure eingestellt.

Ebenso energisch auf Lekanorsäure wirkte ein wässriger Auszug der *Umbilicaria deusta*.

Evernia prunastri lieferte Extrakte, welche Evernsäure sehr langsam unter Bildung von Orzinhalbäther und Orzin anzugreifen scheinen. Der Befund bei dieser Flechte scheint noch nicht ganz gesichert.

Wir haben fernerhin eine Reihe von Flechten in ähnlicher Weise auf Gehalt an einer Depsidase und einer Karboxylase untersucht. Die Ausfallserscheinungen, welche wir bisher bei anderen Flechten wahrnahmen, könnten nun wohl — abgesehen davon, daß unser Material zum Teil bereits einige Jahre alt war, ein Umstand, dessen Auswirkung wir heute nicht ganz abschätzen können — dadurch hervorgerufen werden, daß bei der Aufarbeitung mit den Enzymen auch Hemmungskörper in Aktion gesetzt werden, welche die Fermente in ihrer Wirkung behindern, oder daß Wasser nicht immer das für das Herauslösen des Enzyms erforderliche Lösungsmittel vorstellt. Diese ungünstigen Umstände scheinen bei oben-erwähnten Flechten zufälligerweise vermieden zu sein.

Wir sind uns bewußt, daß es verfrüht wäre, aus diesen kargen experimentellen Anhaltspunkten zu weitgehende Schlüsse hinsichtlich des Zweckes der Flechtenstoffe im allgemeinen ableiten zu wollen. In der Lekanorsäure, der Evernsäure, der

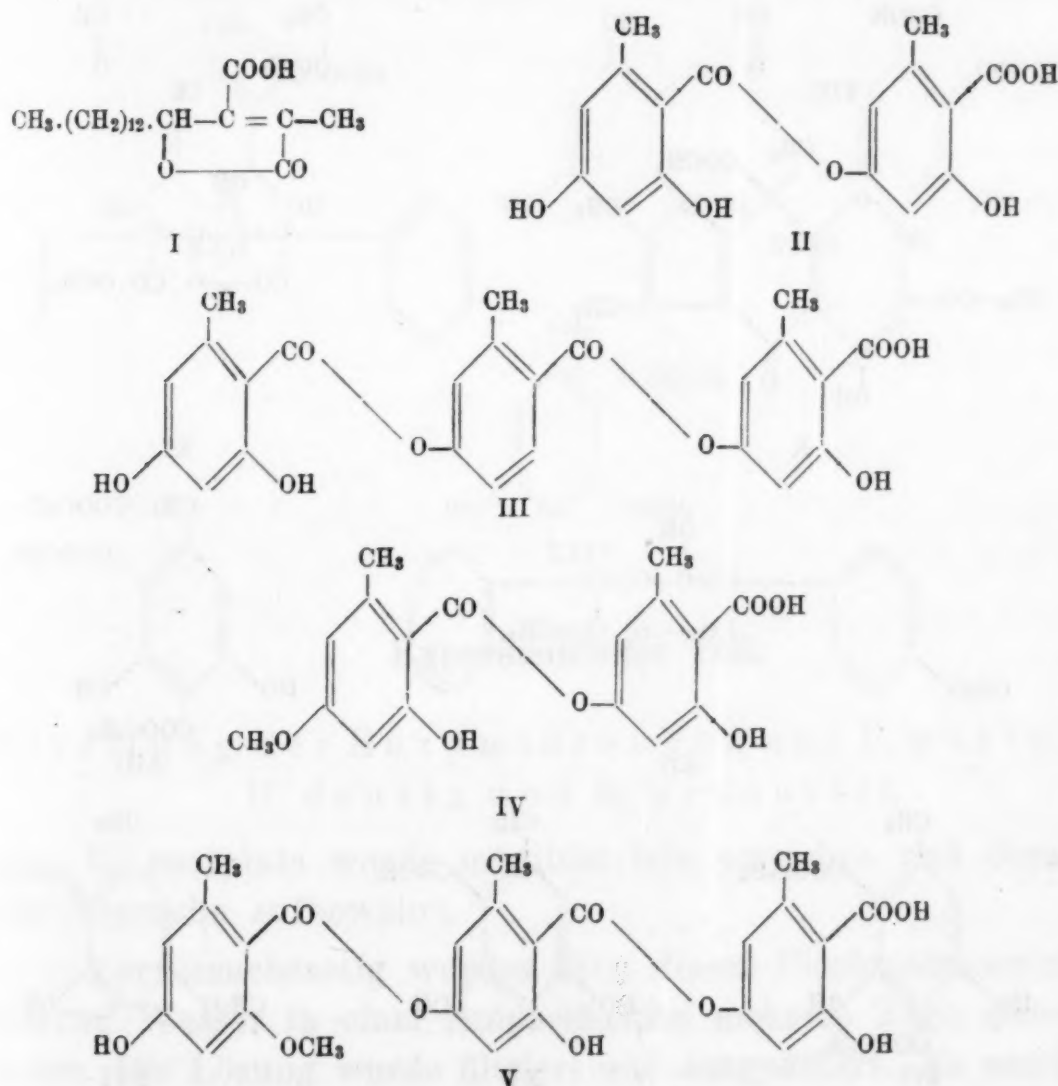
Gyrophorsäure, der Diploschistessäure und auch wahrscheinlich in der Umbilikarsäure dürfte es sich jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit um Reservestoffe handeln. Ob die Flechtensäuren von kondensiertem Charakter, wie die Usninsäure, die Angehörigen der Vulpinsäuresippe, der Cetrarsäure und der Salazinsäuregruppe einem ähnlichen Zwecke in den sie führenden Flechten unterliegen, entzieht sich heute der Beobachtung. Es sind Vorbereitungen im Gange, sich mit diesen Problemen weiter auseinanderzusetzen. Wir möchten weiterhin nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß diese Flechtenenzyme infolge ihrer anscheinend spezifischen Wirkung zum Nachweis gewisser Gruppierungen herangezogen werden könnten und auch präparativ eine Methode, Depside auf äußerst schonende Weise zu spalten, an die Hand geben. Wir behalten uns vorläufig die Bearbeitung unserer enzymatisch wirksamen Lösungen vor.

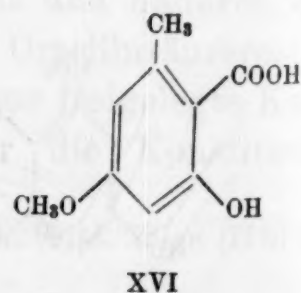
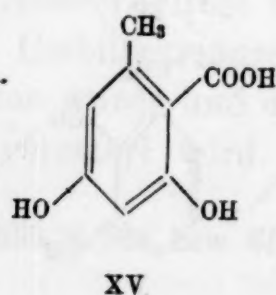
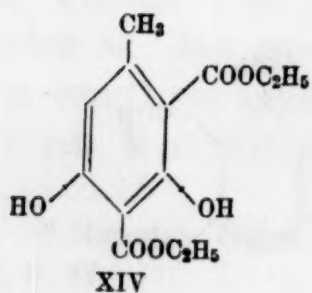
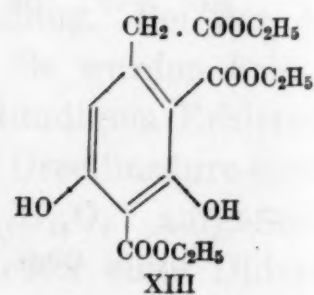
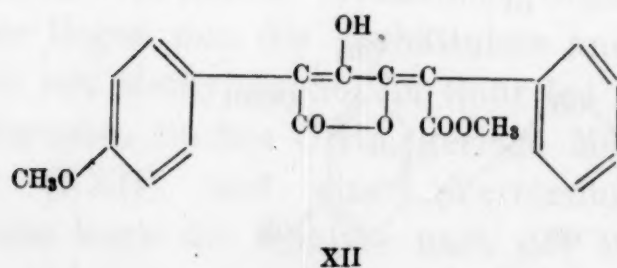
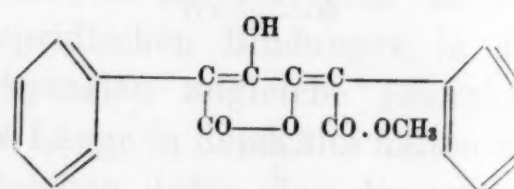
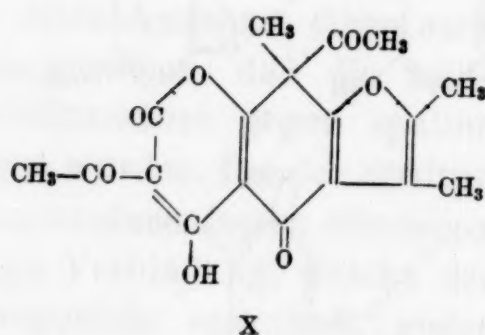
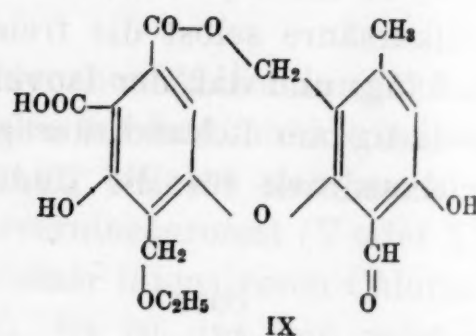
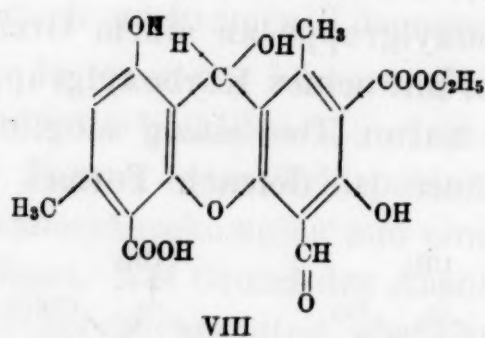
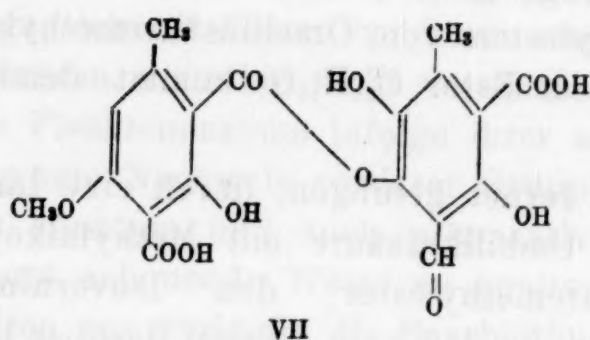
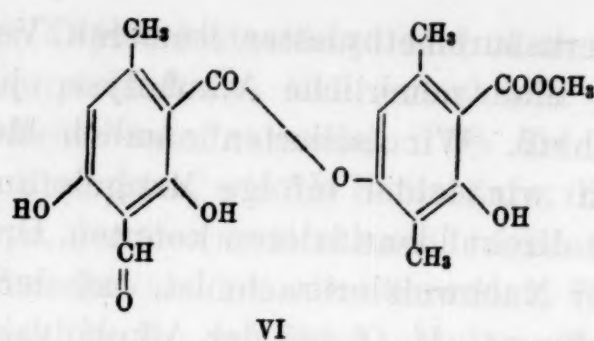
In einer vor kürzerer Zeit erschienenen Abhandlung¹³ haben wir für die Umbilikarsäure, einen Inhaltsstoff der *Umbilicaria deusta*, die Formel eines Tridepsids aufgestellt, welches sich aus einem Lekanorsäurekomplex und einem Isoeverninsäurerest (V oder XXI) aufbaut. Auf Grund des Ausbleibens einer intensiveren Chlorkalkreaktion bevorzugten wir Formel V. Es ist uns nun gelungen, für diese Annahme einen strengen Beweis zu erbringen. Es war vorauszusehen, daß die beiden depsidischen Bindungen in der Umbilikarsäure gegen spaltende Agenzien ungleiche Festigkeit zeigen würden. Bei der Spaltung mit Lauge in der Kälte hatten wir Lekanorsäure fassen können, ein Zeichen dafür, daß die laktonartige Verbindung, welche den Isoevernylrest mit dem Lekanorsäuregebilde verknüpft, gegen Lauge empfindlicher ist als die im Lekanorsäurerest vorhandene Depsidbindung. Bei der Alkoholyse liegen nun die Verhältnisse anders. Es wurden beim Erhitzen mit Methylalkohol im Rohr bei zweistündigem Erhitzen an indifferenten Stoffen Orzin, geringe Mengen Orsellinsäure-methylester (XXII) und einer Verbindung $C_{18}H_{18}O_7$ aufgefunden. Letztere kann der Analyse nach der Methylester eines Didepsids sein, welches noch den Isoevernylrest enthält und dadurch entstanden ist, daß aus der Umbilikarsäure ein Orsellinsäurerest in Form von Orzin abgespalten wurde und das neue freigelegte Karboxyl mit Methylalkohol verestert wird. Über die Konstitution

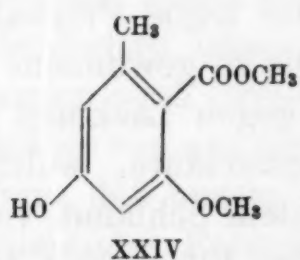
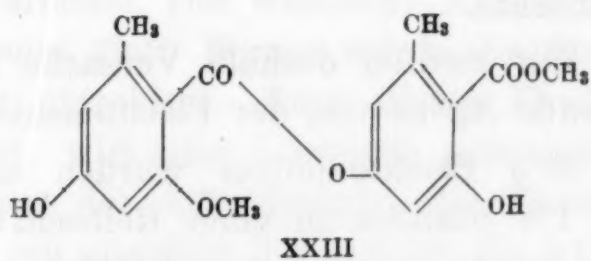
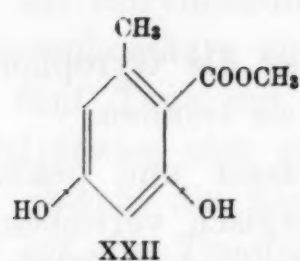
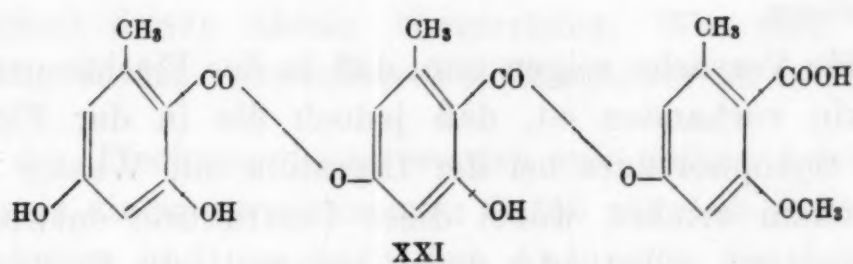
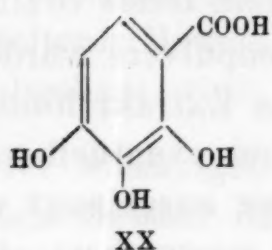
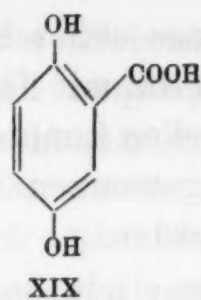
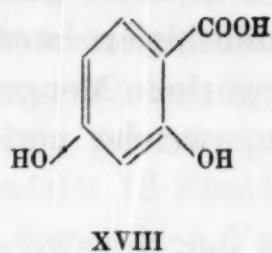
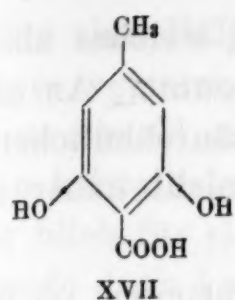
¹³ Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 241, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 47.

dieser dem Evernsäuremethylester isomeren Verbindung gewannen wir durch eine neuerliche Alkoholyse, jedoch mit Äthylalkohol, Aufschluß. Wir isolierten nämlich hierbei neben einem Äthylester, den wir leider infolge Mangels an Isoeverninsäureäthylester nicht direkt identifizieren konnten, Orsellinsäuremethylester, womit der Nachweis erbracht ist, daß der Isoevernylrest in unserer Verbindung $C_{18}H_{18}O_7$ bei der Alkoholyse mit Äthylalkohol in Form des Äthylesters vom Orsellinsäuremethylesterkomplex abgelöst wurde. Dem Ester $C_{18}H_{18}O_7$ kommt demnach die Formel (XXIII) zu.

Es ist uns ferner gelungen, durch eine länger andauernde Alkoholyse der Umbilikarsäure mit Methylalkohol neben Orzin und Orsellinsäuremethylester den Isoverninsäuremethylester (XXIV) zu fassen, so daß kein Zweifel darüber bleibt, daß in der Umbilikarsäure selbst die freie Karboxylgruppe an einem Orzinreste hängt und daß der Isovernylrest mit seiner Karboxylgruppe depsidartig am Lekanorsäuregebilde haftet. Der einzig mögliche Formelausdruck für die Umbilikarsäure ist demnach Formel V.







Experimenteller Teil.

Bereitung der Enzymlösungen aus *U. pustulata*,
U. deusta und *E. prunastri*.

U. pustulata wurde möglichst fein zerrieben und derart für alle Versuche aufbewahrt.

Vorversuchsartig wurden 30 g dieses Flechtenmaterials mit 300 cm³ Wasser in einer Stöpselflasche mehrere Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde filtriert und ausgeäthert. Es wurden so

0.19 g eines süß schmeckenden Öles gewonnen, welches über Dibenzoylorzin mit Orzin identifiziert werden konnte. An sauren Bestandteilen konnten nur geringe Mengen fettsäureähnlicher Substanzen gewonnen werden, welche vorläufig nicht näher untersucht wurden.

Es war nun weiterhin der Nachweis zu erbringen, ob unsere Flechte nicht von vornherein freies Orzin enthalte.

30 g unseres Flechtenpulvers wurden deshalb mehrere Tage mit Äther extrahiert. Das Extrakt hinterließ ungefähr 1 g roher Gyrophorsäure, welche, um eventuell vorhandenes Orzin zu gewinnen, mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde. Der so gewonnene wässrige Auszug wurde ausgeäthert. Es war keine Spur Orzin nachzuweisen.

Beide Versuche zeigen nun, daß in der Flechte ursprünglich kein Orzin vorhanden ist, daß jedoch die in der Flechte vorhandene Gyrophorsäure bei der Digestion mit Wasser einen Abbau zu Orzin erfährt, wobei diese Destruktion entweder durch Lebensvorgänge selbst oder durch enzymatische Einflüsse erfolgt sein konnte.

Wir stellten deshalb Versuche an, das die Gyrophorsäure spaltende Agens von der Flechtensubstanz zu trennen.

20 g Flechtenpulver wurden mit Wasser und gekochtem Sand 1½ Stunden in einer Reibschale energisch verrieben. Die Masse wurde in ein Leinensäckchen gebracht und die Flüssigkeit möglichst ausgepreßt. Der trübe Preßsaft wurde durch ein doppeltes Filter gegossen. Die so gewonnene Flüssigkeit war schwach rötlich und erwies sich gegen Lackmus neutral. In diese Lösung wurde nun 0.13 g Gyrophorsäure, welche mit wenig Wasser in einer Reibschale zu feinstem Schlamm verrieben worden war, eingetragen und die milchige Flüssigkeit 12 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Es war nun völlige Lösung eingetreten. Die wässrige Lösung enthielt nur Orzin, Gyrophorsäure oder Orsellinsäure waren nicht nachzuweisen.

Da unsere Enzymlösung von vornherein etwas Orzin enthielt, welches beim Bereiten des wässrigen Auszuges aus der in der Flechte vorhandenen Gyrophorsäure gebildet wird, haben wir den Versuch gemacht, das aus der eingetragenen Gyrophorsäure entstandene Orzin gewichtsmäßig nachzuweisen. 40 g des Flechtenpulvers wurden wie vorher auf wirksame Lösung verarbeitet und die so gewonnene Flüssigkeit in zwei gleiche Teile geteilt.

Die eine Hälfte (54 cm^3) wurde mit fein zerriebener Gyrophorsäure versetzt, 12 Stunden geschüttelt und ausgeäthert. Es wurde so ein Öl gewonnen, welches, im Hochvakuum destilliert, 0.1400 g kristallisiertes Orzin gewinnen ließ. Der zweite Teil der Lösung blieb für sich ebenfalls 12 Stunden sich selbst überlassen und wurde dann konform dem ersten Versuch ebenfalls auf Orzin verarbeitet. Es konnten diesmal nur 0.08 g Orzin gewonnen werden. Damit war ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß die Gyrophorsäure zu Orzin abgebaut wird.

Die Filtration unserer wässerigen Flechtenauszüge schien uns nun noch nicht vollends Gewähr dafür zu geben, daß nicht doch virulente Zellen das Filter passieren könnten und durch ihre Lebenstätigkeit diesen Abbau hervorriefen. Wir sind deshalb daran gegangen, das verwendete Flechtenpulver zu sterilisieren.

20 g des Flechtenpulvers wurden mit Äther durchtränkt, eine Stunde in einem verschlossenen Gefäß mit dem Äther in Berührung gelassen und nun nach dem Abdunsten des Äthers wie üblich auf Enzymlösung verarbeitet. Der wässrige Auszug spaltete Gyrophorsäure noch immer glatt. Ferner wurde die Flechte durch fünf Tage mit Äther extrahiert. Auch dieses Flechtenmaterial erwies sich geeignet, wirksame Lösungen gewinnen zu lassen, obwohl die Einwirkung des Ätherdampfes das Flechtenpulver auf eine Temperatur von ungefähr 30° brachte. Es ist nun schwer anzunehmen, daß lebende Zellen eine derartige Vorbehandlung ohne Schädigung überdauern könnten. Ein exakter Nachweis, daß in unseren Lösungen auch Orzin selbst zu aliphatischen Stoffen abgebaut wird, ist bisher von uns nicht durchgeführt worden. Es ist demnach die Annahme, daß unsere wässerigen Auszüge ein Depsidbindungen hydrolysierendes Ferment enthalten, nicht von der Hand zu weisen.

Es wurden nun eine Reihe Versuche angestellt, um zu untersuchen, wie weit die Enzyme unserer Lösungen in ihrer Wirksamkeit durch die Konstitution des zu spaltenden Depsids beeinflußt werden. Bei diesen Versuchen wurden jeweils Flechtenauszüge aus 20 g unseres Flechtenpulvers auf 0.1 g der betreffenden Flechtensäure einwirken gelassen. Glatt gespalten wurden Gyrophorsäure, Lekanorsäure, Evernsäure, und zwar wurden Orzin und Orzinhalbäther nachgewiesen. Nicht hydrolysiert wurde Atranorin, bezüglich der Umbilikarsäure können wir noch nichts

Bestimmtes angeben, doch wird die Säure bestimmt nicht bis zu den phenolischen Kernen abgebaut.

Fernerhin haben wir untersucht, ob die vorhandene Karboxylase nur auf Orsellinsäure eingestellt ist.

Es wurde bei dieser Versuchsreihe so verfahren wie vorher, nur wurde nicht das Phenol, sondern die nicht angegriffene Säure gewichtsmäßig festgestellt. So wurde 0.1 g reiner Orsellinsäure in eine Enzymlösung, welche aus 20 g Flechte bereitet war, eingetragen, nach 12 Stunden mit Natriumbikarbonat versetzt, die vorhandenen Phenole mit Äther aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und vorhandene Karbonsäuren mit Äther aufgenommen. Orsellinsäure war nicht nachzuweisen. Nicht angegriffen wurden Paraorsellinsäure, *b*-Resorzylsäure, Hydrochinonkarbonsäure usw. Die entkarboxylierenden Fermente sind deshalb, soweit es sich bisher erkennen läßt, auf die Orsellinsäuregruppierung spezifisch eingestellt.

Alkoholyse der Umbilikarsäure.

1 g Umbilikarsäure wurde mit 34 cm³ absolutem Methylalkohol im Rohr zwei Stunden auf 140° erhitzt. Der braune Bombeninhalt wurde im Vakuum vom Methylalkohol befreit, der sirupöse, langsam kristallisierende Rückstand in Äther gelöst und diese Lösung wiederholt, um eventuell vorhandene Karbonsäuren zu entfernen, mit einer Lösung von Natriumbikarbonat ausgeschüttelt. Im Äther verblieben 0.98 nicht saurer Bestandteile, welche in ein Kugelrohr gespült und der fraktionierten Sublimation im Hochvakuum unterworfen wurden. Bei ungefähr 90° 0.15 mm destillierte ein gelbliches Öl, dem sich beim Erhitzen, ansteigend bis 140°, teilweise farblose Kristalle anschlossen. Dieses Gemengsel wurde in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und kristallisieren gelassen. Die farblosen Kristalle wurden von der süßschmeckenden Mutterlauge, in der reichlich Orzin nachzuweisen war, abgesaugt und neuerlich im Hochvakuum sublimiert. Die Verbindung geht bei derselben Temperatur über wie der Orsellinsäuremethylester (ungefähr 100° 0.15 mm). Der Schmelzpunkt liegt bei 138—139°, mit Orsellinsäuremethylester (Schmp. 139°) gemengt, ergab sich keine Depression.

Bei der ersten Sublimation der indifferenten oder phenolischen Anteile nach der Alkoholyse war in der Kugel eine auch

bei 150° 0·15 mm noch nicht übergehende amorphe Substanz zurückgeblieben, welche beim Auflösen in lauem Alkohol zu kristallisieren begann. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol oder Aeton und Fällern mit lauem Wasser wurde der Stoff auf einen Schmp. 163—165° gebracht. Der Stoff neigt sehr dazu, milchige Lösungen zu geben, aus welchen er erst nach langem Stehen sich kristallinisch abscheidet. Um die Einheitlichkeit des Stoffes nachzuweisen, haben wir ihn in zwei Fraktionen geteilt; beide Fraktionen schmolzen jedoch gleich und gaben gleiche Analysenwerte. Die Analyse stimmte auf ein Isomeres des Evernsäuremethylesters.

4·798 mg Substanz gaben (nach PREGL) 10·977 mg CO₂ und 2·368 mg H₂O

0·0617 g „ „ (nach ZEISEL) 0·0817 g AgJ.

C₁₈H₁₈O₇. Ber. C 62·4, H 5·2, OCH₃ (2) 17·03%.

Gef. C 62·39, H 5·52, OCH₃ 17·48%.

Alkoholyse der Verbindung C₁₈H₁₈O₇.

0·5 g der bei 163° schmelzenden Verbindung wurde mit 20 cm³ absolutem Äthylalkohol vier Stunden auf 160° erhitzt. Der braune Rohrinhalt wurde analog dem obigen Versuche aufgearbeitet. Es konnte auf Grund seiner bekannten Sublimationstemperatur der bei 139° schmelzende Orsellinsäuremethylester gefaßt werden.

Energische Alkoholyse der Umbilikarsäure mit Methylalkohol.

Es kam uns bei diesem Versuch hauptsächlich darauf an, Isoevernsäuremethylester zu fassen.

0·5 g Umbilikarsäure wurden mit 15 cm³ absolutem Methylalkohol vier Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Es wurde ebenso wie bei den obigen Alkoholysen gearbeitet. Die nicht sauren Stoffe, welche von 90—140° destillierten (0·15 mm), wogen 0·23 g. Das mit Kristallen behaftete Öl wurde mit wenig warmem Wasser behandelt und nach dem Erkalten das Kristallisat von der Orzinsäurelösung getrennt. Um den erwarteten Isoevernsäuremethylester von dem vorhandenen Orsellinsäuremethylester zu trennen, unterwarfen wir das Gemisch der Ester einer wiederholten fraktionierten Sublimation im Hochvakuum. Durch Herausholen des bei 100° (0·15 mm) ziemlich rasch sublimierenden Orsellinsäuremethylesters konnte ein öliger Rückstand gewonnen werden, welcher durch

Umlösen aus Wasser und neuerliche Sublimation — die Verbindung ging wie Isoeverninsäuremethylester erst bei 130° (0.15 mm) rascher über — auf einen Schmelzpunkt 113° gebracht werden konnte.

Der Mischschmelzpunkt mit Isoeverninsäuremethylester lag bei der gleichen Temperatur. Es liegt demnach zweifellos Isoeverninsäuremethylester vor.

0.0539 g Substanz gaben (nach ZEISEL) 0.1291 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. OCH_3 31.64% .

Gef. 31.62% .

Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen*

(II. Mitteilung)

Von

KARL BRUNNER und MITARBEITERN

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Mai 1933)

In der ersten Mitteilung über Halogen- und Nitroderivate wurde die leichte Substituierbarkeit der Wasserstoffatome im Benzolkern der 3,3-Dimethylindolinone durch Halogene und durch die Nitrogruppe dargetan.

In der hier folgenden zweiten Mitteilung sollen die Derivate behandelt werden, welche durch die Einwirkung von Schwefelsäure, dann von Schwefelphosphor auf diese Indolinone entstehen.

Es war von vornherein nicht wahrscheinlich, daß Indolinone, ohne vorher durch die Wirkung der Schwefelsäure im Pyrrolringe aufgespalten zu werden, Sulfosäuren bilden. Schon der Umstand, daß bisher Sulfosäuren der Indole und der Indolinone durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure nicht erhalten, sondern, sofern sie überhaupt in der chemischen Literatur erwähnt sind, nur auf Umwegen hergestellt wurden, schien eine direkte Bildung auszuschließen.

So wurde z. B. Oxindolsulfosäure analog der A. v. BAEYER-SCHEN Darstellung¹ des Oxindols von J. MARTINET und O. DORNIER² durch die Reduktion der *o*-Nitro-*p*-sulfo-phenylelessigsäure erhalten.

Auch die im verfloßenen Jahre von der I. G. Farbenindustrie-A.-G. patentierten Verfahrensarten³ der Darstellung von

* I. Mitteilung: Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 369, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 369. In der ersten Mitteilung wurde auf S. 370 erwähnt, daß in der zweiten Mitteilung im kurzen Auszuge ein Kapitel über Thioindolinone folgen werde, welches schon im Jahre 1914 von meinem Sohne Walter abgeschlossen wurde.

¹ Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 588.

² Compt. rend. 172, 1921, S. 330. Diese Darstellung ist schon in dem von Dr. JULIUS HAUSMANN am 15. Okt. 1913 angemeldeten und unter D.R.P. Nr. 289028, Kl. 12 p, erteilten Patent angegeben. Frdl. Teerfarb. Fabrikat. XII, S. 251.

³ D. R. P. 555933, Kl. 12 p, ausg. 4/VIII. 1932. Chem. Centr. (II) 1932, S. 1976.

Indolsulfosäuren gehen von fertigen Sulfosäuren der Hydrazin-komponente der E. FISCHERSCHEN Indolsynthese aus.

Der Darstellung gemäß enthalten diese Indolsulfosäuren die Sulfogruppe im *Benzolkern* des Indolkomplexes. Salze von Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe im *Pyrrolkern* enthalten, sind schon früher gewonnen worden, aber nicht durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure, sondern mit Hilfe von Sulfiten. Es sind dies die Sulfosäuren, welche O. HINSBERG⁴ durch die Einwirkung von Glyoxalnatriumbisulfit auf α - und β -Naphthylamin erhielt. Ein Verfahren, mit dem bei Anwendung von Methyl- und Äthylanilin *N*-Methyl- und *N*-Äthylindolsulfosäuren gewonnen werden konnten⁵.

Ebenso enthält das indolinsulfosaure Natrium, welches HERMANN LEUCHS aus einem Indoleninhydrochlorid der Formel $C_{22}H_{17}N \cdot HCl$ ⁶ mit Natriumsulfit gewann, die Sulfogruppe im Pyrrolkern.

Die im Pyrrolkern mit der Sulfogruppe substituierten Sulfosäuren spalten die Sulfogruppe beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure als Schwefeldioxyd ab, während die im Benzolkern des Indols mit der Sulfogruppe substituierten, hiedurch nicht gespalten werden, sondern sich wie Sulfosäuren des Phenols verhalten.

3, 3-Dimethylindolinone lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte unverändert, denn auch nach stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur fällt beim Verdünnen das Indolinon unverändert aus.

Wird aber die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade eine Stunde erwärmt, wodurch keine Verkohlung und keine Gasentwicklung eintritt, so fällt nachträglich beim Verdünnen das Indolinon nicht mehr aus und es kann der erkalteten Lösung mit Äther kein Indolinon mehr entzogen werden. Nach der Beseitigung der im Überschuß zugesetzten Schwefelsäure mit Bariumkarbonat gibt die Lösung nach genügender Konzentration ein schön kristallisiertes Barytsalz, das durch die Resultate der Analyse sich als Salz einer *Mono-sulfosäure* des verwendeten Indolinons erwies.

Wurde 3, 3-Dimethylindolinon mit rauchender Schwefel-

⁴ Ber. d. ch. G. 21, 1888, S. 110.

⁵ Ber. d. ch. G. 27, 1894, S. 3257.

⁶ Liebigs. Ann. 461, 1928, S. 41.

säure auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, so entsteht eine *Disulfosäure*.

1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon liefert bei gleicher Behandlung mit rauchender Schwefelsäure nur eine Monosulfosäure, ohne dabei die am Stickstoff haftende Methylgruppe zu verlieren.

3,3,7-Trimethylindolinon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nach einstündigem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade eine Monosulfosäure.

Sogar das an der Stelle 3 nur eine Methylgruppe tragende *Atroxindol* verträgt ohne Zersetzung oder Verkohlung die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade und liefert nach der Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat das Baryumsalz einer Monosulfosäure mit einer Ausbeute von 94·8% der berechneten Menge. Ebenso liefert Oxindol eine Monosulfosäure. Alle durch die direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Indolinone hergestellten Sulfosäuren enthalten die Sulfogruppen im Benzolkern des Indolkomplexes. Es geht dies schon dadurch hervor, daß sie durch Erwärmen mit Schwefelsäure entstanden sind und auch durch andere Mineralsäuren beim Kochen unter gewöhnlichem Druck die Sulfogruppe nicht abgeben und daß sie sich so wie Sulfosäuren des Phenols verhalten, wie dies besonders bei der Monosulfosäure des 3,3-Dimethylindolinons untersucht wurde.

Analog wie bei der *p*-Phenolsulfosäure nach den Untersuchungen von JUL. OBERMILLER⁷ durch Brom in wässriger Lösung unter Bildung bromierter Phenolprodukte die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten wird, läßt die Indolinonsulfosäure unter Bildung von Dibromindolinon nach mehrtägiger Einwirkung von Bromwasser die Sulfogruppe als Schwefelsäure vollständig austreten, so daß durch Bromwasser die Schwefelbestimmungen der indolinonsulfosauren Salze sich quantitativ durchführen ließen.

Ebenso bewirkt konzentrierte Salpetersäure die Abspaltung der Sulfogruppe unter Bildung von Nitroindolinonen. Durch einstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° konnte eine fast vollständige Spaltung der Indolinonsulfosäure in Schwefelsäure und Indolinon erzielt werden. Mit wenig Substanz und schnell läßt sich die Sulfogruppe der 3,3-Dimethylindolinonsulfosäure und vieler Phenolsulfosäuren durch Vermischen mit entwässerter Oxalsäure in einer Proberöhre und Erwärmen des

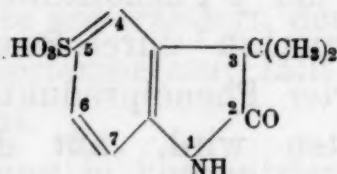
⁷ Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4361.

Gemenges im Paraffinbade auf 170—180° abspalten. Nach beendigter Zersetzung der Oxalsäure wird der Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird nach genügendem Zusatz von Salzsäure mit Chlorbarium geprüft. Das auf dem Filter gebliebene Indolinon zeigt nach dem Trocknen den richtigen Schmelzpunkt.

Das Natriumsalz der 3,3-Dimethylindolinonsulfosäure gab mit Phosphorpentachlorid ein kristallisiertes Sulfochlorid, dieses mit Ammonkarbonat ein Sulfamid. Durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure lieferte das Sulfochlorid ein Merkaptan, das in alkalischer Lösung durch Umsatz mit Monochloressigsäure eine gut kristallisierende Indolinonthioglykolsäure ergab, deren Kristalle nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 193·4° bis 193·6° (korr.) schmolzen.

Durch den Vergleich dieser Thioglykolsäure mit der aus 5-Amido-3,3-dimethylindolinon⁸ nach der Diazotierung, Überführung des mit Kaliumxanthogenat hergestellten Esters in das Merkaptan und Behandlung desselben mit Monochloressigsäure hergestellten Thioglykolsäure, die den genau gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigte, ergab sich, daß die Sulfogruppe an der Stelle 5 des 3,3-Dimethylindolinons eingetreten war.

Versuchsteil.



3,3-Dimethyl-2-indolinon-5-sulfosäure.

10 g gepulvertes 3,3-Dimethylindolinon wurden in einem Glaskolben, der, um das Eintreten von Wasserdämpfen zu verhindern, mittels Kork mit einem offenen Glasrohr versehen war, allmählich unter Umschütteln mit 30 g (16 cm³) konzentrierter Schwefelsäure vermischt und 4—5 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten goß ich die klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung in eine geräumige Schale, in der sich ungefähr 300 cm³ Wasser befanden. In diese Lösung wurde nach und nach eine Mischung von 60 g Bariumkarbonat mit Wasser eingetragen. Nach beendigtem Aufbrausen wurde durch

⁸ Siehe I. Mitteilung, S. 390.

Umrühren unter mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die nun neutralisierte Flüssigkeit vom Bodensatz ab durch eine Nutsche gegossen. Der zurückgebliebene Niederschlag wurde noch zweimal mit Wasser erwärmt und abgesaugt. Die vereinigten Filtrate gaben nach dem Einengen und nochmaligem Filtrieren, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, einen rein weißen Rückstand, der 18.7 g wog. Da die nachträgliche Untersuchung ergab, daß nur das Bariumsalz einer Monosulfosäure vorlag, so entspricht diese Menge einer Ausbeute von 97.6% der theoretisch berechneten.

Bariumsalz. Durch Lösen dieses Rückstandes in heißem Wasser und Einstellen der in ein Becherglas filtrierten Lösung in ein kochendes Wasserbad schied sich nach richtiger Konzentration beim Erkalten des Wasserbades das Salz in gut ausgebildeten rhombenförmigen Täfelchen, deren Ecken abgeschnitten waren, nach mehrstündigem Stehen reichlich aus. Das Salz verwittert rasch an der Luft. Bald nach der Abscheidung eingewogen, enthält es 4 Mol. Kristallwasser.

0.2345 g lufttrockenes Salz erlitten durch Erhitzen auf 130–135° einen Gewichtsverlust von 0.0234 g.

Ber. für $(C_{10}H_{10}O_4NS)_2Ba + 4 H_2O$: H_2O 10.43%.

Gef.: 9.98%.

0.2111 g bei 135° getrocknetes Salz gab 0.0789 g $BaSO_4$.

0.1849 g wasserfreies Salz gab nach dreitägiger Einwirkung von überschüssigem Bromwasser im mit Glasstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben und nachträglichem Zusatz von Bariumchlorid einen Bariumsulfatniederschlag, der nach dem Trocknen und Waschen mit warmem Alkohol, wodurch das im Niederschlag noch gebliebene Dibromdimethylindolinon entfernt wurde, 0.1388 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{10}H_{10}O_4NS)_2Ba$: S 10.38, Ba 22.24%.

Gef.: S 10.32, Ba 22.01%.

Das bei der Schwefelbestimmung entstandene Dibromindolinon wog 0.1770 g, somit 91.6% der für die vollständige Überführung in Dibromindolinon berechneten Menge. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 184°, war also 5,7-Dibrom-3,3-dimethyl-2-indolinon⁹.

Freie Sulfosäure, 1.813 g kristallwasserhaltiges Barytsalz wurde nach der Lösung mit der berechneten Menge titrierter Schwefelsäure versetzt und nach der Abscheidung des Bariumsulfates im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es blieb ein zäher Rückstand, der nach dem Lösen in wenig

⁹ l. c. Seite 375.

Wasser nach mehrtägigem Stehen im Freien lange Kristallblättchen unter dem Mikroskop erkennen ließ, aber nicht durchkristallisierte. Die nach wiederholtem Verreiben mit dem Glasstab und Stehen im Vakuum über Schwefelsäure eingewogene Säure wurde bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure gelassen. Die Säure schmolz unter Schwärzung ohne Gasentwicklung bei 245—247°, eine eingewogene Probe verlor, bis 135° erwärmt, 5·16% an Gewicht und nahm bei Steigerung der Temperatur unter Braunfärbung ständig an Gewicht ab.

0·1644 g über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure gab nach Neutralisation und mehrtägiger Einwirkung von Bromwasser neben Dibromindolinon vom Schmelzpunkte 186°, das mit warmem Alkohol entfernt wurde, 0·1386 g Bariumsulfat, Ber. für $C_{10}H_{11}O_4NS + 2 H_2O$: S 11·57%.
Gef.: S 11·58%.

Demnach enthält die im Vakuum getrocknete Säure noch 2 Moleküle Kristallwasser, das sich aber beim Erwärmen nicht ohne Zersetzung abspalten läßt.

Kalziumsalz. Das durch fünfstündiges Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad mit 10 g Dimethylindolinon und 30 g konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Gemisch wurde in gleicher Weise wie bei der Gewinnung des Bariumsalzes mit 30 g gefälltem Kalziumkarbonat digeriert. Das nach der Trennung von Kalziumsulfat und überschüssigem Kalziumkarbonat erhaltene Filtrat brachte ich zur vollständigen Beseitigung von Kalziumsulfat zur Trockne und nahm den Rückstand in wenig Wasser auf, setzte etwas Alkohol zu und filtrierte nach einstündigem Stehen von abgeschiedenem Kalziumsulfat ab. Da die Lösung nach dem Einengen keine Kristalle abschied, dampfte ich sie vollständig ein und sammelte den Trockenrückstand. Er wog nach dem Trocknen bei 107° 16·12 g. Es entspricht dies einer Ausbeute von nahezu 100%, da die theoretische Berechnung bei Anwendung von 10 g Dimethylindolinon 16·16 g Kalziumsalz ergeben sollte.

0·2019 g bei 106—108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Salz gab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0548 g Kalziumsulfat.
Ber. für $(C_{10}H_{10}O_4NS)_2Ca$: Ca 8·20%.
Gef.: Ca 7·99%.

Natriumsalz. Das Salz wurde entweder durch Wechselzersetzung der Lösungen von 12 g lufttrockenem Bariumsalz

und 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat oder von 10 g getrocknetem Kalziumsalz mit ungefähr 2 g Natriumkarbonat durch Vermischen der warmen Lösungen bis zur alkalischen Reaktion und Eindampfen der von den Karbonatniederschlägen befreiten Lösungen zur Trockne gewonnen. Für die Analyse wurde der Trockenrückstand in käuflichem Weingeist durch Kochen am Rückflußkühler fast vollständig gelöst. Die warm filtrierte Lösung schied, nachdem ungefähr ein Fünftel des verwendeten Alkohols abdestilliert wurde, beim Abkühlen mit Eis Kristalle ab, die auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen und durch vier Stunden an der Luft getrocknet wurden.

0.2190 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 95°—98° 0.0269 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NSNa + 2H_2O$: H_2O 12.27%.

Gef.: 12.28%.

0.1919 g wasserfreies Salz gaben nach dreitägiger Einwirkung von Bromwasser und nachträglichem Erwärmen zur Vertreibung des überschüssigen Broms beim Filtrieren durch ein getrocknetes und gewogenes Filter 0.2112 g 5,7-Dibrom-3,3-dimethylindolinon F. 185° bis 186°, d. i. 95.12% der theoretisch nach vollständiger Abspaltung der Sulfogruppe möglichen Menge. Im Filtrat fiel nach Zugabe von Bariumchlorid 0.1664 g Bariumsulfat.

24.11 mg bei 135° getrocknetes Salz gab 6.32 mg Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NSNa$: S 12.19, Na 8.74%.

Gef.: S 11.89, Na 8.49%.

Das aus der warmen alkoholischen Lösung rasch abgeschiedene Salz stellte Büschel von zarten, langen Nadeln dar, während das langsam auskristallisierte Salz wohlausgebildete Prismen bildete, die an der Luft verwitterten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz, wie auch die vorher erwähnten Salze farblos, beim Verreiben dieser Lösung mit festem Kaliumdichromat stellt sich eine auffällig braune, nicht aber die blauviolette Indolinonfärbung ein. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes reagiert gegen Lackmus neutral.

Funktionelle Derivate der 3,3-Dimethylindolinon-5-sulfosäure.

3,3-Dimethylindolinon-5-sulfochlorid.

In einem Erlenmeyerkolben vermengte ich 5 g gepulvertes, dann bei 150—160° getrocknetes Natriumsalz der Sulfosäure mit 5 g in einer vorgewärmten Reibschale zerriebenem Phosphor-pentachlorid möglichst innig und erwärmte das Gemisch $\frac{3}{4}$ Stunden auf 130—135°. Nach dem Erkalten wurde die zähe Masse

mit 50 g Eisstückchen und Wasser gemischt und bei 15° Raumtemperatur vier Stunden unter öfterem Schütteln hingestellt. Das ungelöste Sulfochlorid nahm ich durch wiederholtes Schütteln mit Äther auf. Die abgeschiedene ätherische Lösung blieb eine Nacht über entwässertem Natriumsulfat stehen und ließ nach dem Abdestillieren des Äthers das Sulfochlorid als kristallinische Masse zurück, die nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 4.2 g wog, somit 85% der theoretisch berechneten Menge, d. i. von 4.932 g, betrug. Nach dem Lösen in kochendem Benzol und Erkalten der klar abgegossenen Lösung erhielt ich das Sulfochlorid in Kristallen, die selbst nach einigen Stunden noch nach Benzol rochen und erst nach 24stündigem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure den Benzolgeruch verloren und dann erst scharf bei 197° schmolzen.

0.1226 g des über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum gebliebenen Sulfochlorides gaben, mit chlorfreier Natronlauge gelöst, dann eingedampft und mit Kaliumnitrat geschmolzen, mit Salpetersäure und Silbernitrat 0.0679 g Chlorsilber.

Ber. für: $C_{10}H_{10}O_3NClS$: Cl 13.66%.

Gef.: Cl 13.71%.

3,3-Dimethylindolinon-5-sulfonamid.

1 Teil Dimethylindolinonsulfochlorid habe ich mit 12 Teilen fein zerriebenem Ammonkarbonat in einer Reibschale innig vermengt. Das Gemenge habe ich dann in einem Glaskolben zunächst eine Stunde im Wasserbade, dann eine Stunde im Ölbad auf 130° erwärmt. Nach dem Erkalten brachte ich Wasser hiezu und ließ damit unter wiederholtem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Nach dem Sammeln auf der Saugplatte und Nachspülen mit Wasser wurde das Produkt über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt betrug 61% der berechneten Menge. Zur Reinigung löste ich in möglichst wenig kochendem Alkohol und ließ die filtrierte Lösung über Nacht bei niedriger Temperatur stehen. Das Sulfonamid hatte sich in Form von gezähnten Blättchen abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 251—254° lag. Nochmals dann aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigten die nun aus zarten Prismen bestehenden Kristalle einen Schmelzpunkt von 254—255°.

0.2185 g gaben, mit Ätznatron und Kaliumnitrat im Silbertiegel eingedampft und mit Ätznatron verschmolzen, bei der Fällung der angesäuerten Lösung mit Bariumchlorid 0.2164 g Bariumsulfat.

5·22 mg gaben 0·549 cm³ Stickstoff bei 716 mm und 16°.

Ber. für C₁₀H₁₁O₃N₂S: S 13·35, N 11·67%.

Gef.: S 13·61, N 11·73%.

3,3-Dimethylindolinon-5-merkaptan.

Zu 7 g Zinn und 14 cm³ Salzsäure, 1·19 spez. Gew., die in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt wurden, brachte ich unter Umschütteln 2·6 g aus Benzol umkristallisiertes und nachträglich über Schwefelsäure und Paraffin vom Benzol befreites Indolinonsulfochlorid. Nach neuerlicher Zugabe von 10 cm³ konzentrierter Salzsäure wurde, um das Zinn fast vollständig in Lösung zu bringen, noch 6 Stunden gekocht. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Wasser verdünnt und das nach dem Erkalten neben wenig unverbrauchtem Zinn fest abgeschiedene Produkt auf der Nutsche gesammelt, gewaschen, kurze Zeit auf Papier, dann über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1·56 g, d. i. 81·2% der theoretisch berechneten Menge. Dieses blaßgelbe Rohprodukt, das unter dem Mikroskop neben weißen Flocken aus farblosen Prismen bestand, schmolz bei 155—157°.

Für die Analyse wurde zur Reinigung das Produkt in reinem Äther gelöst und der ätherischen filtrierten Lösung zunächst ein geringer Teil mit wenig Kalilauge entzogen, dann erst mit entsprechend viel Kalilauge die Hauptmenge aus der ätherischen Lösung herausgeholt. Nach dem Übersättigen dieser letzten alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel das Produkt rein weiß in zarten Nadeln aus, die bei 156—157° schmolzen.

0·2150 g Substanz gaben, mit der zehnfachen Menge Natriumhydroxyd und wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von 0·5 g Kaliumnitrat eingedampft und geschmolzen, bei der nachträglichen Fällung der angesäuerten Lösung mit Bariumchlorid 0·2515 g Bariumsulfat.

Ber. für: C₁₀H₁₁ONS: S 16·60%.

Gef.: S 16·07%.

Das Produkt hatte schwachen Merkaptangeruch, löste sich in Lauge, war in Petroläther schwer, in Äther leichter löslich. Eine alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Bleiazetatlösung eine gelbe Fällung, mit alkoholischem Silbernitrat eine weiße, flockige Fällung, die beim Erwärmen sich gelb färbte.

3,3-Dimethylindolinon-5-thioglykolsäure.

Äquimolekulare Mengen von obigem Indolinonmerkaptan und halbnormaler Kalilauge wurden mit etwas Alkohol durch

mäßiges Erwärmen in Lösung gebracht und mit einer Lösung von einer äquivalenten Menge Monochloressigsäure, die vorher mit halbnormaler Lauge neutralisiert worden war, kurze Zeit gelinde erwärmt und dann mehrere Stunden bei Raumtemperatur hingestellt. Dann wurde der Alkohol fast vollständig vertrieben und mit Salzsäure übersättigt. Dadurch fiel ein weißlicher, zunächst amorpher Niederschlag aus, der nach dem Stehen über Nacht einen in quergestreiften Säulen kristallisierten Bodensatz gebildet hatte. Nach dem Sammeln auf der Nutsche, Auswaschen und Trocknen betrug dieses Rohprodukt, als Indolinonthioglykolsäure berechnet, 73·9% der theoretisch möglichen Menge. Zur Reinigung wurde das Produkt in 50%igem Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler gelöst, mit etwas Tierkohle versetzt und noch warm filtriert. Das schwach eingeeengte Filtrat ergab nach dem Stehen über Nacht blaßgelbliche Kristallkörner, deren Pulver einen Schmelzpunkt von 193·4° (korr.) zeigte.

0·2475 g gaben, mit Salpeter und Ätzkali verschmolzen, nach der Fällung der angesäuerten Lösung mit Chlorbarium 0·2311 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{13}O_3NS$: S 12·77%.

Gef.: S 12·83%.

Diese 3,3-Dimethylindolinon-thioglykolsäure ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Äther, in Benzol wenig, in Petroläther schwer löslich.

Die alkoholisch wässrige Lösung gibt mit Bleiazetat keine Ausscheidung, mit Silbernitrat erst nach Zusatz einer Spur Ammoniak eine weiße, flockige Fällung, die sich beim Erwärmen, ohne geschwärzt zu werden, etwas löst und beim Erkalten eine kristallinische Abscheidung erkennen läßt.

Natriumsalz. Die durch Versetzen obiger Thioglykolsäure mit der berechneten Menge titrierter Natronlauge hergestellte Lösung gibt beim Einengen keine kristallisierte Abscheidung, sondern trocknet endlich gummiartig ein. Wird aber zu der noch sirupdicken Lösung unter Umrühren tropfenweise 96%iger Alkohol zugesetzt, so scheidet sich ein weißes Salz aus, das unter dem Mikroskop rechteckige Blättchen mit abgestumpften Ecken erkennen läßt. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft erhielt ich ein weißes, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches Salz. Lufttrocken enthielt es kein Kristallwasser.

0·2377 g lufttrockenes Salz gaben 0·0616 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_3NSNa$: Na 8·42%.

Gef.: Na 8·39%.

Versuche zur Ortsbestimmung der Sulfogruppe.

Wie eingangs erwähnt wurde, wies das Verhalten der Sulfosäure darauf hin, daß die Sulfogruppe nicht im Pyrrolkern etwa durch Verdrängen einer Methylgruppe des 3,3-Dimethylindolinons eingetreten sein kann, sondern nur im Benzolkern des Indolkomplexes.

Um nun die Stellung im Benzolkern zum Stickstoffatom des damit konjugierten Pyrrolkernes zu ermitteln, stellte ich zunächst Versuche an, durch die Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf die Phenylhydrazinparasulfosäure (Kahlbaum) das Hydrazid zu gewinnen, um dieses dann durch Erwärmen mit Kalk in eine Indolinonsulfosäure, die dann die Sulfogruppe an bestimmter Stelle enthalten mußte, zu verwandeln. Weil es mir aber nicht gelang, etwa gebildetes Hydrazid der Sulfosäure von ungebundener Phenylhydrazinsulfosäure zu trennen, brach ich diese Versuche ab und ging von einem von mir untersuchten Indolinonderivat aus, das im Benzolkern in Parastellung zu dem Stickstoffatom des Pyrrolkernes substituiert war.

Es war dies das aus 3,3-Dimethyl-2-indolinon leicht rein erhältliche 5-Nitro-3,3-Dimethylindolinon¹⁰.

Um dies vollkommen rein zu erhalten, wurde das bei der Nitrierung des Dimethylindolinons neben dem 5-Nitroindolinon in geringer Menge entstehende 7-Nitrodimethylindolinon durch Umkristallisieren aus Alkohol, wobei es, da es in Alkohol viel leichter löslich ist, in der Mutterlauge blieb, entfernt. Das aus der alkoholischen Lösung auskristallisierte, fast reine 5-Nitroindolinon wurde dann noch, um die letzten Spuren von 7-Nitroindolinon zu beseitigen, unter einem Druck von nur 8 mm bei 160° der Sublimation unterworfen, wodurch das 7-Nitroindolinon absublimierte, während bei dieser Temperatur das 5-Nitroindolinon noch zurückblieb. Durch nochmaliges Umlösen des Rückstandes mit Alkohol bekam ich dann das 5-Nitrodimethylindolinon vom Schmelzpunkte 262° (korr.) vollkommen rein.

Das daraus durch Reduktion mit granuliertem Zinn und Salzsäure, spez. Gew. 1.186, gewonnene salzsaure Salz des 5-Amidodimethylindolinons gewann ich mit einer Ausbeute von 95% der theoretisch berechneten Menge. Die mit Ammoniak aus einer Lösung des Hydrochlorides nach mehrstündigem Stehen

¹⁰ l. c. S. 387.

kristallisiert abgeschiedene Base zeigte in Übereinstimmung mit dem von W. KLING¹¹ aus demselben Nitroindolinon hergestellten Amidoindolinon, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 184° schmolz, einen Schmelzpunkt von 180° (unkorr.).

Die nach der Diazotierung von 3.8 g des salzsauren Salzes der Base mit Natriumnitrit erhaltene Diazosalzlösung ließ ich in eine Lösung von 3.5 g wasserfreiem Natriumkarbonat und 2.8 g Kaliumxanthogenat in 20 cm³ Wasser, die sich in einem geräumigen Glaskolben befand und auf 70—80° erwärmt worden war, nach und nach zufließen, wobei unter Aufbrausen, infolge der Kohlendioxyd- und Stickstoffentwicklung sich sofort der Xanthogenatester als gelber Niederschlag abschied¹². Er wurde zur Reinigung durch Schütteln mit Äther, worin er ziemlich schwer löslich war, aufgenommen. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat blieben nach dem Abdestillieren und vollständigen Entfernen des Äthers im Vakuum über Schwefelsäure 4.17 g des allerdings noch nicht gereinigten Xanthogenatesters zurück, von dem eine Probe, aus Alkohol kristallisiert, wetzsteinförmige Kristalle gab, die bei 200—202° (unkorr.) schmolzen.

4 g des nicht weiter gereinigten Xanthogenatesters wurden in 100 cm³ 96%igem Alkohol gelöst und in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 50 cm³ einer Lösung, die 2.8 g NaOH enthielt, nach Zugabe von wenig Zinkstaub 24 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Die Mischung habe ich dann noch heiß filtriert und zum Filtrat, nachdem die Temperatur auf 50° gesunken war, eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung von 2.3 g Monochloressigsäure so lange zugesetzt, bis die auf Bleiazetatpapier durch Tropfen der Mischung anfangs deutlich eingetretene Gelbfärbung verschwand, also kein Merkaptan mehr vorhanden war. Nach der Vertreibung des Alkohols wurde die trübe Lösung filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Die hiedurch gefällte Thioglykolsäure war zunächst ein amorpher, weißer Niederschlag, der aber nach mehrstündigem Stehen der Mischung kristallinisch wurde. Die auf der Nutsche gesammelte und an der Luft getrocknete, noch ungereinigte Thioglykolsäure wog 2.92 g. Da die Berechnung bei Anwendung von 4 g Xanthogenatester 3.62 g verlangt, so entspricht die er-

¹¹ l. c. S. 391.

¹² RUDOLF LEUCKART, J. prakt. Chem. 41, 1890, S. 185 u. f.

haltene Ausbeute 80·1% der Theorie. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einer Mischung von 50 cm³ Wasser und 96%igem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so farblose, rhombenförmige Kristallblättchen vom Schmelzpunkte 193·4—193·6° (korr.).

0·1953 g lufttrockene Substanz gaben mit Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd verschmolzen nach der Fällung der angesäuerten Schmelze und Fällung mit Bariumchlorid 0·1822 g Bariumsulfat.

Ber. für C₁₂H₁₃O₃NS: S 12·77%.

Gef.: S 12·82%.

Weil nun diese aus dem 5-Amidoindolinon dargestellte Thioglykolsäure eine 3,3-Dimethylindolinon-5-thioglykolsäure ist, so muß auch die aus der 3,3-Dimethylindolinonsulfosäure hergestellte Indolinonthioglykolsäure, deren Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einer Probe obiger Thioglykolsäure bei 193·6° liegt, eine gleiche Konstitution haben und die vorliegende 3,3-Dimethylindolinonsulfosäure die Sulfogruppe an der Stelle 5 tragen.

3,3-Dimethyl-2-indolinon-disulfosäure.

Bearbeitet von MARIA VON MIKOSS.

Läßt man statt käuflicher konzentrierter Schwefelsäure rauchende Schwefelsäure von 30—32% SO₃ auf Dimethylindolinon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades einwirken, so entsteht eine Disulfosäure, die wahrscheinlich die 5,7-Disulfosäure des Dimethylindolinons ist.

Das Verhalten der Salze dieser Disulfosäure gegen Bromwasser oder auch gegen rauchende Salpetersäure, wobei 5,7-Dibromdimethylindolinon bzw. 5,7-Dinitrodimehylindolinon entstehen, läßt den Schluß zu, daß auch die durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur oder wie bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure bei 80° verdrängten Sulfogruppen die gleichen Stellen besetzt hatten, daß also diese Disulfosäure eine 3,3-Dimethylindolinon-5,7-disulfosäure ist. Ein direkter Beweis wurde nicht geliefert.

Zur Darstellung der Salze dieser Disulfosäure wurde ein Teil zerriebenes 3,3-Dimethylindolinon nach und nach unter äußerlicher Kühlung mit kaltem Wasser in die zweieinhalbfache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure, deren Gehalt an SO₃, maßanalytisch bestimmt, 32·39% betrug, eingetragen. Nach ein-

stündigem Stehen der wiederholt umgeschüttelten Mischung wurde zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch durch vorsichtiges Eingießen in die etwa 20fache Menge Wasser verdünnt. Die Lösung wurde zu einer Aufschlammung von so viel Bariumkarbonat gebracht, daß nach wiederholtem Rühren unter Erwärmen auf dem Wasserbad die Lösung neutral reagierte. Die nach der Trennung vom Niederschlage und durch wiederholtes Auswaschen desselben gewonnenen Filtrate ergaben nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen zähen nicht kristallisierten Rückstand. Eine kristallinische Ausscheidung konnte erst nach dem Auflösen dieses Rückstandes und Eindunsten unter fleißigem Umrühren erreicht werden, wenn nach dem Eintreten einer festen Ausscheidung am Rande der Lösung, ohne weiter zu erwärmen, gerührt wurde.

Bariumsalz. Das nach dem angegebenen Verfahren zur Kristallisation gebrachte Salz stellt unter dem Mikroskop durchsichtige rhombenförmige Blättchen dar, die in Wasser leicht, in kochendem Alkohol fast unlöslich sind.

0.2070 g lufttrockene Substanz verloren, bei 170° getrocknet, 0.0287 g Wasser
0.1783 g „ „ gaben 0.0895 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba + 4 H_2O$: H_2O 13.62%.

Gef.: H_2O 13.80%.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba$: Ba 30.03%.

Gef.: Ba 29.54%.

Natriumsalz. Das Salz wurde durch Zugabe einer warmen Lösung von Natriumkarbonat zur kochenden Lösung des Bariumsalzes bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion hergestellt. Durch Konzentrieren der nach der Beseitigung des gefällten Bariumkarbonates erhaltenen Lösung konnte auch dieses Salz wieder nur zur Kristallisation gebracht werden, wenn der in der Wärme noch zähflüssige Rückstand während des Erkaltes mit dem Glasstab verrührt wurde. Das nach dem Absaugen auf einer Porzellanplatte gewonnene Salz enthält noch 3 Moleküle Kristallwasser, das bei 140° entweicht.

0.1930 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0.0245 g Wasser
0.1987 g bei 140° getrocknetes Salz gaben 0.0740 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3 H_2O$: H_2O 12.86%.

Gef.: H_2O 12.69%.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2$: Na 12.59%.

Gef.: Na 12.34%.

Kaliumsalz. Das Salz wurde ebenso dargestellt wie das Natriumsalz. Es kristallisiert aber schon beim Konzentrieren der Lösung in farblosen vierseitigen Blättchen aus. Die auf der Saugplatte gesammelten Kristalle enthielten lufttrocken kein Kristallwasser.

0.1945 g lufttrockene Substanz gaben 0.0850 g Kaliumsulfat

3.81 mg lufttrockenes Salz gaben 0.76 mg Wasser, 4.215 mg Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2K_2$: K 19.76, C 30.20, H 2.28%.

Gef.: K 19.61, C 30.14, H 2.23%.

Freie Sulfosäure. Die aus dem Barytsalz durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure hergestellte Lösung der freien Sulfosäure bildete nach dem Eintrocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eine kristallisierte Masse, die zur Reinigung mit Alkohol aufgenommen und von einer geringen Menge ungelösten Bariumsalzes abfiltriert wurde. Nach dem Einengen und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur schied sich die freie Säure in durchsichtigen Doppelpyramiden ab. Im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, zeigte die Substanz bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0.2357 g Substanz gaben 0.0947 g Wasser und 0.3130 g Kohlendioxyd

0.1537 g „ „ , mit Kaliumoxydhydrat und Salpeter verschmolzen,
0.2192 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_7NS_2 + H_2O$: C 35.39, H 3.86, S 18.91%.

Gef.: C 35.93, H 4.47, S 19.58%.

Die Elementaranalyse wies darauf hin, daß die zur Wägung gebrachte Sulfosäure noch 1 Mol. Kristallwasser enthielt, tatsächlich entwich die einem Mol Wasser entsprechende Menge beim Trocknen bei 100°.

0.1990 g Substanz verloren bei 100°: 0.0120 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_7NS_2 + H_2O$: H_2O 5.31%.

Gef.: H_2O 6.03%.

Proben der trockenen Säure und ihre Salze geben, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nach dem Verreiben mit einem Körnchen Kaliumdichromat zunächst eine braune, später eine kirschrote Färbung. Lösungen der Salze werden weder durch neutrales noch basisch essigsaures Blei gefällt.

Wie schon vorher erwähnt wurde, werden durch Bromwasser bei der Einwirkung auf die Lösungen der Salze unter

Bildung von 5,7-Dibromdimethylindolinon beide Sulfogruppen abgespalten.

Es wurde dies durch folgenden Versuch nachgewiesen. Beim Eintragen von Bromwasser in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Bariumsalzes verschwindet die Bromfärbung und fällt bald Bariumsulfat und ein lichtgelbes Bromprodukt aus. Die nach mehrstündigem Einwirken von überschüssigem Bromwasser von dieser Fällung abfiltrierte Flüssigkeit enthält noch freie Schwefelsäure. 0.2689 g des wasserfreien Bariumsalzes wurden gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde in einem mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbaren Erlenmeyerkolben mit so viel Bromwasser versetzt, daß selbst nach 24 Stunden bei wiederholtem Umschütteln die Mischung noch deutlich braun war. Nach der Vertreibung des überschüssigen Broms wurde das ausgeschiedene Bromprodukt und Bariumsulfat quantitativ gesammelt und gewaschen. Das saure Filtrat enthielt freie Schwefelsäure, die nach der Fällung mit Bariumchlorid 0.1403 g Bariumsulfat ergab. Der nach dem Auswaschen des Niederschlages mit warmem Alkohol vom Bromprodukt befreite Teil des zurückgebliebenen Bariumsulfates wog 0.1239 g. Es ergab sich also, wenn man die Mengen beider Bariumsulfatniederschläge berücksichtigt, daß fast die ganze Menge der vorhandenen Sulfogruppen als Schwefelsäure abgespalten wurde.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba$: S 14.03 %.

Gef.: S 13.44 %.

Die alkoholische, vom Bariumsulfat abgelaufene Lösung schied nach dem Erkalten der konzentrierten Lösung ein kristallisiertes, mit dem durch die direkte Einwirkung von Brom auf das Dimethylindolinon erhaltenen 5,7-Dibromindolinon identisches Bromprodukt ab.

Rauchende Salpetersäure wirkt ebenfalls auf die Dimethylindolinondisulfosäure in der Weise ein, daß beide Sulfogruppen abgespalten werden und an deren Stelle zwei Nitrogruppen unter Bildung von 5,7-Dinitro-3,3-dimethylindolinon eintreten.

0.1998 g lufttrockenes Natriumsalz gaben nach einstündigem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade auf 80° bei der nachträglichen Verdünnung ein Nitroprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 199° (unkorr.) schmolz. 8.59 mg des Nitroproduktes gaben 1.310 cm³ Stickstoff bei 701 mm und 20°.

Ber. für $C_{10}H_9ON(NO_2)_2$: N 16.74 %.

Gef.: N 16.44 %.

Es lag also das 5,7-Dinitro-3,3-dimethylindolinon vor, das bei 204° (korr.) schmilzt.

Im Filtrat des abgeschiedenen Nitroproduktes gab die Fällung mit Bariumchlorid 0.2217 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3H_2O$: S 15.27 %.

Gef.: S 15.24 %.

Während die Sulfogruppen der 3,3-Dimethylindolinon-disulfosäure durch Bromwasser und auch durch Salpetersäure vollständig abgespalten werden, gelingt deren Abspaltung und Ersatz durch Wasserstoff nur schwer.

Bei der Einwirkung von 9%igem Ammoniak auf das Natriumsalz der Disulfosäure konnte selbst nach sechsstündigem Erhitzen im zugeschlossenen Rohr auf 120° nachträglich weder Schwefelsäure noch schweflige Säure als Spaltungsprodukt vorgefunden werden.

Natriumamalgam wirkte nach achttägiger Einwirkung auf eine Lösung des Natriumsalzes der Disulfosäure so ein, daß bei der nachträglichen Behandlung mit verdünnter Permanganatlösung nur die durch Abspaltung *einer* Sulfogruppe entstandene Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte.

0.2845 g kristallwasserhaltiges Natriumsalz gaben nach obiger Behandlung 0.1470 g Bariumsulfat. Es entspricht dies nur 7.10% S, während bei der Abspaltung beider Sulfogruppen eine 15.27% S entsprechende Bariumsulfatmenge aufzufinden gewesen wäre.

Durch einstündiges Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 180°, wobei eine geringe Verkohlung eintrat, konnte das Natriumsalz der Disulfosäure fast vollständig in Schwefelsäure und 3,3-Dimethylindolinon zerlegt werden.

1.2345 g des bei 140° wasserfrei gemachten Natriumsalzes gaben nach obiger Behandlung mit Salzsäure und nachträglicher Verdünnung beim Ausschütteln mit Äther an diesen 0.4145 g 3,3-Dimethylindolinon vom Schmelzpunkte 152° ab und schieden bei der Fällung der sorgfältig von den ätherischen Lösungen abgezogenen wässerigen Lösung 1.5115 g Bariumsulfat ab.

Berücksichtigt man, daß bei glatter Abspaltung beider Sulfogruppen der verwendeten Menge an Natriumsalz das Gewicht des 3,3-Dimethylindolinons 0.5467 g betragen sollte und daß das wasserfreie Natriumsalz der Disulfosäure 17.53% S enthält und 1.5115 g Bariumsulfat einem Gehalt von 16.74% S entspricht, so ergibt sich, daß eine nahezu vollständige Spaltung der Disulfosäure durch die Behandlung mit Salzsäure erfolgt ist.

Der im Molekül der Dimethylindolinondisulfosäure vorhandene Imidwasserstoff ließ noch die Bildung eines Azetyl- oder Benzoylderivates möglich erscheinen. Beim Versuch aber konnte weder mit Essigsäureanhydrid oder mit Azetylchlorid, noch mit Benzoylchlorid ein derartiges Derivat erhalten werden.

1-Methyl-3,3-Dimethyl-2-indolinon-
sulfosäure.

Bearbeitet von JOSEF RIEDL.

Während das am Stickstoffatom nicht methylierte 3,3-Dimethylindolinon mit rauchender Schwefelsäure von 32% SO_3 beim Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade eine Disulfosäure des Indolinons entstehen läßt, liefert 1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon mit rauchender Schwefelsäure von sogar 37.7% SO_3 bei gleicher Behandlung nur eine Monosulfosäure, die übrigens auch, wie später erkannt wurde, mit käuflicher konzentrierter Schwefelsäure von 98% bei gleicher Behandlung entsteht. Die am Stickstoff haftende Methylgruppe bleibt in beiden Fällen erhalten.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säure wurde nach dem Verfahren von K. BRUNNER durch Erwärmen von Isobutyrylmethylphenylhydrazid, das aus Isobuttersäure und asymmetrischem Methylphenylhydrazin gewonnen war, mit Kalk und nachträglicher Wasserdampfdestillation der mit Salzsäure übersättigten Reaktionsmasse bereitet. Um, wie beim nicht methylierten 3,3-Dimethylindolinon, dessen Sulfosäuredarstellung hier gleichzeitig ausgeführt wurde, ohne weitere Vorversuche an Material zu sparen, eine vollständige Überführung des 1-Methyl-3,3-dimethylindolinons in die Sulfosäure zu erreichen, wurde das durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigte 1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon nach und nach in die 7fache Gewichtsmenge an rauchender Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch zunächst drei Stunden bei Raumtemperatur gelassen, dann eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbade erwärmt.

Das nach dem Erkalten in dünnem Strahl vorsichtig in Wasser gegossene Gemisch schied kein Indolinon mehr ab, gab auch beim Ausschütteln mit Äther an diesen kein Indolinon ab. Die erhaltene Lösung wurde mit aufgeschlammtem Bariumkarbonat digeriert und bis zur neutralen Reaktion damit versetzt. Die filtrierte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen schellackartigen, spröden Rückstand, dessen Menge, als Barytsalz einer Monosulfosäure berechnet, fast 100% der theoretisch berechneten betrug. Kristallisiert konnte ich das in Wasser sehr leicht lösliche Salz nur dadurch erhalten, daß ich die zur Sirupdicke eingedampfte Lösung unter stetem Umrühren mit einem spitzen Glasstab erkalten ließ.

Bariumsalz. Das so gewonnene Salz, das unter dem Mikro-

skop spitze Nadeln erkennen ließ, enthält lufttrocken noch 4 Moleküle Kristallwasser, die durch Erwärmen auf 135° vollständig entweichen.

0·3833 g lufttrockenes Salz verloren, bei 135° getrocknet, 0·0367 g Wasser.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba + 4 H_2O : H_2O$ 10·03%.

Gef.: H_2O 9·57%.

4·231 mg lufttrockenes Salz gaben 5·743 mg Kohlendioxyd und 1·870 mg Wasser.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba + 4 H_2O : C$ 36·79, H 4·49%.

Gef.: C 37·02, H 4·95%.

0·2027 g bei 135° getrocknetes Salz gaben 0·0736 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba : Ba$ 21·27%.

Gef.: Ba 21·42%.

Natriumsalz. Das Bariumsalz lieferte nach allmählichem Zusatz einer Natriumkarbonatlösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion auf Lackmus nach der Beseitigung des in der Hitze gefällten Bariumkarbonates eine farblose Lösung, die beim Eindunsten nach genügender Konzentration unter ständigem Umrühren ein kristallisiertes Natriumsalz gibt, welches selbst nach mehrtägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure noch $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser enthielt, das bei 135° entweicht.

0·2684 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 135° 0·0072 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa + \frac{1}{2} H_2O : H_2O$ 3·14%.

Gef.: H_2O 2·68%.

0·1876 g bei 135° getrocknetes Salz gaben 0·0484 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa : Na$ 8·29%.

Gef.: Na 8·35%.

Kaliumsalz. Die durch Wechselersetzung des Bariumsalzes der Sulfosäure mit Kaliumkarbonat gewonnene Lösung gab nach der Beseitigung des Bariumkarbonatniederschlages beim Eindunsten nach der Bildung einer Kristallhaut unter Verrühren mit dem Glasstab ein in Prismen kristallisierendes Kaliumsalz, das sich nach dem Erkalten gut absaugen und an der Luft trocknen ließ. Das lufttrockene Salz enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser, das es durch Erwärmen auf 135° verliert.

0·2075 g lufttrockenes Salz gaben 0·0573 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSK + 1\frac{1}{2} H_2O : K$ 12·20%.

Gef.: K 12·39%.

0·1673 g bei 135° getrocknetes Salz gaben nach dem Verschmelzen mit Ätzkali und Salpeter 0·1305 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NSK$: S 10·93%.

Gef.: S 10·95%.

Freie Sulfosäure. Die nach der Fällung einer gewogenen Menge des Bariumsalzes mit der berechneten Menge an normaler Schwefelsäure nach der Beseitigung des Bariumsulfatniederschlags erhaltene Lösung ließ nach dem Einengen bis zur Sirupdicke beim Reiben mit dem Glasstabe die freie Säure im kristallisierten Zustand erhalten. Die Säure stellte unter dem Mikroskop vier-eckige Blättchen dar, die garbenförmig angereicht schienen. Die lufttrockenen Kristalle verlieren bei 100° zwei Moleküle Kristallwasser und zersetzen sich unter Bräunung und Gasentwicklung von ungefähr 220° ab.

0·3445 g lufttrockene Säure verloren, bei 100° erwärmt, 0·0424 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NS + 2 H_2O$: H_2O 12·37%.

Gef.: H_2O 12·31%.

0·1865 g bei 100° getrocknete Säure gaben, mit Ätzkali und Salpeter verschmolzen, nach der Fällung mit Bariumkarbonat 0·1778 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NS$: S 12·56%.

Gef.: S 13·09%.

Die hier vorliegende Sulfosäure enthält die Sulfogruppe sicher im Benzolkern des Indolinonkomplexes. Es geht dies daraus hervor, daß die Sulfogruppe erst durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr durch eine Stunde auf 180° vollständig abgespalten wurde und freies 1-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon entstand, das, nach der Wasserdampfdestillation aus Petroläther umkristallisiert, bei 47° und dessen Bromprodukt bei 131° schmolz.

Bei der quantitativen Bestimmung der nach dem Ausschütteln mit Äther erhaltenen salzsauren Lösung ergab sich, daß durch die Wirkung der Salzsäure im Bombenrohr die Sulfogruppe vollständig als Schwefelsäure abgespalten wurde.

0·4865 g bei 135° getrocknetes Natriumsalz gaben 0·3934 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NSNa$: S 11·56%.

Gef.: S 11·11%.

Durch Bromwasser tritt schon bei Zimmertemperatur nach eintägiger Einwirkung eine vollständige Abspaltung der Sulfogruppe als Schwefelsäure, jedoch unter Bildung des bei 131° schmelzenden Dibrom-1-Methyl-3, 3-Dimethylindolinons ein.

0·4255 g bei 135° getrocknetes Bariumsalz gaben 0·2967 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{11}H_{13}O_4NS)_2 Ba$: S 9·93%.

Gef.: S 9·80%.

Auch durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit rauchender Salpetersäure auf nur 80° wird nach halbstündiger Einwirkung die Sulfogruppe als Schwefelsäure vollständig abgespalten.

0.1807 g bei 135° getrocknetes Kaliumsalz gaben nach der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und der Abscheidung des dabei entstandenen Nitrokörpers bei der Fällung mit Bariumchlorid 0.146 g Bariumsulfat. Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NSK$: S 10.93%. Gef.: S 11.09%.

Die Stelle der Sulfogruppe, die bei der 1-Methyl-3.3-dimethylindolinonsulfosäure sicher im Benzolkern des Indolinonkomplexes haftet, etwa durch die Überführung in eine Sulfobenzoesäure von bekannter Stellung mit Hilfe von Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu bestimmen, gelang nicht.

3,3,7-Trimethylindolinonsulfosäure.

Das aus dem Isobutyrylorthotolylhydrazid durch Erwärmen mit Kalk gewonnene 3,3,7-Trimethylindolinon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure, auf dem Wasserbade erwärmt, ebenfalls eine Monosulfosäure, der im Hinblick auf die Entstehung der *o*-Toluidinsulfosäure-5 aus *o*-Toluidin und Schwefelsäure, wobei also die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe eintritt, die Bezeichnung 3,3,7-Trimethylindolinonsulfosäure-5 zukommen dürfte. 5 g des 3,3,7-Trimethylindolinons habe ich mit 15 g (8.2) cm³ konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei anfangs eine gelinde Erwärmung eintrat und auf dem kochenden Wasserbade vier Stunden erwärmt. Die hernach durch Eingießen in 50 cm³ Wasser verdünnte Lösung schied nach zwölfstündigem Stehen nur eine geringe flockige Trübung aus und gab beim Ausschütteln mit Äther an diesen nur 0.07 g unverändertes Indolinon ab. Nach der Entfernung der im Überschuß zugesetzten Schwefelsäure mit 30 g Bariumkarbonat bekam ich eine Lösung, die auf dem Wasserbade, nahe zur Trockne eingedampft, ein fast farbloses Barytsalz in kleinen Kristallen zurückließ, dessen Menge nach dem Trocknen auf Papier an der Luft 86.5% der für das Barytsalz einer Monosulfosäure in bezug auf 5 g Indolinon berechneten Menge betrug. Durch nochmaliges Lösen und Kochen mit Tierkohle bekam ich nach genügender Konzentration der filtrierten Lösung gut ausgebildete farblose Kristalle.

Bariumsalz. Es bildet aus warm gesättigter Lösung, beim

Erkalten ausgeschieden, säulenförmige Kristalle, die unter dem Mikroskop schief abgeschnittene Kristallprismen darstellen. Sie lösen sich erst in ungefähr 20 Teilen warmen Wassers und enthalten kein Kristallwasser.

0·6814 g lufttrockenes Salz verloren, bis 180° erwärmt, nur 0·0018 g an Gewicht.

0·2017 g über Schwefelsäure im Vakuum gelegenes Salz gab 0·0716 g Bariumsulfat.

0·1959 g desselben Salzes gaben, in wenig Wasser gelöst, mit überschüssigem Bromwasser und Bariumchlorid mehrere Tage verschlossen hingestellt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, nach der Entfernung des gleichzeitig abgeschiedenen Bromproduktes mit warmem Alkohol an Bariumsulfat 0·1412 g.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba$: Ba 21·27, S 9·93%.

Gef.: Ba 21·44, S 9·90%.

Eine Probe des Bariumsalzes gab, mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Körnchen Kaliumdichromat verrieben, eine zunächst gelbrote, dann dunkelkirschrote Färbung.

Natriumsalz. Die heiße Lösung des Bariumsalzes habe ich mit so viel einer Sodalösung, die eine dem Bariumsalz entsprechende Menge wasserfreien Natriumkarbonates enthielt, versetzt, daß die heiße Mischung eine eben alkalische Reaktion annahm und nach der Beseitigung des gefällten Bariumkarbonates auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Salzurückstand wurde mit der ungefähr 40fachen Menge Alkohol am Rückflußkühler fast vollständig gelöst und heiß filtriert. Nach langem Stehen in der Kälte schied sich das Natriumsalz in zarten, farblosen Nadeln reichlich ab, die, bei 135° getrocknet, nur unbedeutend an Gewicht abnahmen. Wird das durch Kristallisation aus heißem Alkohol gewonnene Salz in wenig Wasser in der Wärme gelöst, dann im offenen Gefäß bei Raumtemperatur hingestellt, so scheidet sich das Natriumsalz in vierseitigen Tafeln ab, die vor dem vollständigen Eintrocknen gesammelt und nach kurzem Liegen, auf Filtrierpapier eingewogen, $4\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser enthalten, die aber bei längerem Liegen an der Luft allmählich verwittern.

0·8957 g noch unverwittertes Natriumsalz verloren, bei 135° getrocknet, 0·1994 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa + 4\frac{1}{2} H_2O$: H_2O 22·63%.

Gef.: H_2O 22·26%.

0·1855 g bei 135° getrocknetes Natriumsalz, in Wasser gelöst, mit Bromwasser im verschlossenen Kolben zwei Tage hingestellt, gaben nach dem Filtrieren als Rückstand ein Bromprodukt, das, aus Alkohol

kristallisiert, bei 177° schmolz, somit als das bei 179° schmelzende 3,3,7-Trimethylmonobromindolinon¹³ angesehen werden kann. In dem vom Bromprodukt abgelaufenen vollständig gesammelten Filtrat fielen mit Bariumchlorid 0.1551 g Bariumsulfat. Ferner gaben 0.1707 g bei 135° getrocknetes Natriumsalz nach dem Abbrauchen mit Schwefelsäure 0.447 g Natriumsulfat.

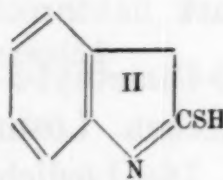
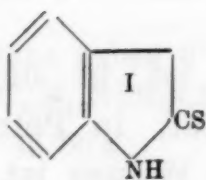
Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NSNa$: S 11.37, Na 8.30%.

Gef.: S 11.57%, Na 8.18%.

3,3-Dimethyl-2-Thioindolinon.

Derivate des 3,3-Dimethylindolinons, die im Pyrrolkern des Indolinonkomplexes das Schwefelatom enthalten, konnten durch die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf dieses Indolinon hergestellt werden.

Läßt man das Phosphorpentasulfid unter Erwärmen auf die Lösung des Indolinons in Xylol einwirken, so entsteht in einer Ausbeute von 62% der für die Formel $C_{10}H_{11}NS$ berechneten Menge ein schwefelhaltiges Produkt, das im unreinen Zustand einen der Haut lange anhaftenden ekelhaften Geruch hat, der an den von Mercaptanen der aliphatischen Reihe erinnert. Die Analysen der durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten Verbindung führen zur obigen Formel, die mit der Konstitution I oder II überein-



stimmt. Die Bildung der Verbindung aus dem 3,3-Dimethylindolinon mit Schwefelphosphor und die Gewinnung eines Azetyl- und gelben Benzoylproduktes weist auf die Formel I hin, das Verhalten der Verbindung aber wird besser als durch I durch die Formel II erklärt¹⁴.

Die Verbindung ist nämlich farblos und hat einen allerdings schwachen, aliphatischen Mercaptanen ähnlichen Geruch, sie löst

¹³ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 1186, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 1186.

¹⁴ Der Abschnitt über Thioindolinone ist der Inauguraldissertation entnommen, die schon im Jahre 1914 der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität zu Freiburg in Breisgau von WALTER BRUNNER vorgelegt wurde.

sich leicht schon in der Kälte in verdünnten Laugen und Ammoniak und gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen. Wie bei allen Mercaptanen läßt sich mit Jodalkyl leicht der Thioäther gewinnen.

Zur Darstellung des 3,3-Dimethyl-2-Thioindolinons wird 3,3-Dimethylindolinon in der fünffachen Gewichtsmenge Xylol gelöst und mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid am Rückflußkühler im Paraffinbad bei 140° eine Stunde erhitzt. Allmählich bildet sich unterhalb der Xylollösung ein fester Kuchen, der nach Abgießen der Lösung mit Benzol erwärmt und so gewaschen wird. Die filtrierte Xylol- und Benzollösung wird vereinigt und dann am lebhaft siedenden Wasserbad eingedampft. Es bleibt ein meist dunkelbrauner, harziger Rückstand, der größtenteils aus dem Thioprodukt besteht. Um dieses rein und kristallisiert zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, den Rückstand mit etwas Alkohol zu lösen und dann erst mit Wasser zu verdünnen und aufzukochen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Thioprodukt in kleinen glänzenden, fast geruchlosen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt sich durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol nicht wesentlich erhöht. Die aus Benzol erhaltenen Kristalle sind wohlausgebildet, oft bis 8 mm lang, zeigen prismatischen Bau und sind, wie auch die durch Wasser erhaltenen Nadeln stark lichtbrechend.

Das 3,3-Dimethyl-2-Thioindolinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther aber schwer löslich. Die Löslichkeit in heißem Wasser ist ziemlich beträchtlich, während es sich in kaltem Wasser praktisch nicht löst. Die lufttrockene Substanz enthält kein Kristallwasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, sondern wird bei länger anhaltendem Kochen mit Wasser zerlegt. Auch läßt sie sich nicht sublimieren und ist zum Unterschied vom Indolinon im Vakuum nicht destillierbar. Während der saure Charakter stärker ist wie der des Indolinons, tritt der basische Charakter noch mehr zurück als beim Indolinon; so löst sich das Thioindolinon in konzentrierter Salzsäure nur in der Wärme. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos, die Lösung zeigt beim Verreiben mit einem Kaliumdichromatkristall nicht mehr die tief violette Färbung, sondern nur braunrote Farbentöne. Eine allgemeine Reaktion auf diese Thioindolinone liefert die von TSCHUGAEFF angegebene Reaktion mit Benzophenonchlorid, welche blaue bis olivgrüne Farbentöne

gibt¹⁵. Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkristallisierten Thioindolinons liegt bei 108—109°¹⁶.

0.2446 g lufttrockene Substanz gaben 0.1408 g Wasser und 0.6066 g Kohlendioxyd.

0.2826 g gaben 21.0 cm³ feuchten Stickstoff bei 717 mm und 19°.

0.2479 g gaben bei der S-Bestimmung 0.3305 g Bariumsulfat.

10.09 mg Substanz gaben, in 1.34 g Benzol gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0.109°.

17.23 mg Substanz gaben, in 1.34 g Benzol gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0.190°.

Ber. für C₁₀H₁₁NS: C 67.79, H 6.36, N 7.91, S 18.08%.

Gef.: C 67.46, H 6.44, N 8.01, S 18.17%.

Molekulargewicht für C₁₀H₁₁NS:

Ber.: 177.

Gef.: 179, 177.

Die Fällungen, die das Merkaptan mit Schwermetallsalzen gibt, sind alle schwer löslich, jedoch nur selten kristallinisch. Eine alkoholische Bleiazetatlösung fällt ein schleimiges, schwach gelbes Merkaptid. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Merkaptans eine in der Kälte gesättigte Quecksilberchloridlösung, so entsteht eine weiße, kristallinische Fällung, die, nach einiger Zeit abfiltriert und mit Alkohol gewaschen und vor Licht geschützt getrocknet, bei 227—228° schmilzt.

0.32315 g Substanz gaben 0.1803 g Quecksilbersulfid.

Ber. für C₁₀H₁₀NSHgCl: Hg 48.59%.

Gef.: Hg 48.08%.

Um das Silbersalz des Merkaptans darzustellen, wurde die Lösung von 1 g Merkaptan in 30 cm³ Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Silbernitrat versetzt und nur so viel verdünntes Ammoniak zugefügt, daß die Mischung eben noch eine saure Reaktion erkennen ließ. Es fiel ein dottergelber, kristallinischer Niederschlag, der, im Dunklen an der Luft getrocknet, bei der Analyse ergab:

¹⁵ Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2482.

¹⁶ Hier liegt ein 2- oder α -Thiodimethylindolinon vor. Erst kürzlich wurde von B. ODDO und Q. MINGOIA (Chem. Centr. II, 1932, S. 874) das Thioindoxyl, eine 3- oder β -Thioverbindung, und ein 2- oder β -Merkaptoindol C₈H₇NS, F. 148—150°, aufgefunden, zu dem obiges Thiodimethylindolinon homolog ist. Im Hinblick auf die Alkalilöslichkeit wäre auch für die vorliegende Verbindung die Benennung 2-Merkapto-3,3-Dimethylindol am Platze.

0·1683 g lieferten bei Fällung mit Salzsäure 0·08255 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}NSAg$: Ag 37·98%.

Gef.: Ag 36·92%.

Methylthioäther. Läßt man Jodmethyl auf Lösungen des Meraptans in Laugen einwirken, so tritt bei Zimmertemperatur noch keine Reaktion ein, erhitzt man aber im Bombenrohr auf 80°, so wird nicht wie bei aliphatischen Meraptanen ein Thioäther gebildet, sondern unter Ersatz des Schwefelatoms durch Sauerstoff das Dimethylindolinon zurückgebildet. Hingegen entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Meraptans der dem Laktimäther des Indolinons entsprechende Methylthioäther. 1 g des vorher beschriebenen Silbersalzes wird mit 1 cm³ Jodmethyl und 5 cm³ trockenem Äther im Bombenrohr auf 80° erwärmt. Nach einstündiger Einwirkung wird nach dem Erkalten vom Jodsilber abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein übelriechendes Öl zurück, das durch Einimpfen von Kristallen, die beim Abfiltrieren des Jodsilbers am Filterrand entstehen, fast vollständig erstarrt. Die Kristallmasse wird am Tonteller abgepreßt und durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt. Die Kristalle sind stark lichtbrechend, farblos und besitzen einen äußerst unangenehmen Geruch. Mehrmals aus Petroläther umkristallisiert, schmelzen die Kristalle des erheblich flüchtigen Thioäthers bei 65°.

4·06 mg Substanz gaben 6·48 mg Wasser und 16·44 mg Kohlendioxyd (nach PREGL).

6·04 mg Substanz gaben 7·30 mg Bariumsulfat (nach PREGL).

Ber. für $C_{11}H_{13}NS$: C 69·03, H 6·85, S 16·78%.

Gef.: C 69·19, H 7·01, S 16·60%.

Denselben Thioäther erhält man, ähnlich wie bei der Entstehung der Alkylderivate des Pseudothioharnstoffes, durch Addition von Jodmethyl an das Thioindolinon. Erwärmt man 1 g des Thioindolinons mit 1·5 cm³ Jodmethyl und 3 cm³ Petroläther im Bombenrohr 9 Stunden auf 60—70°, so erhält man nach dem Erkalten des Rohres kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser leicht löslich, in Kohlenwasserstoffen schwer löslich sind. Aus Chloroform kann das Produkt leicht gereinigt werden, wenn man es darin löst und mit Petroleum ausfällt. Die erhaltenen Kristalle sind zur Analyse noch nicht zu verwenden, da sie immer freies Jod enthalten. Sie wurden deshalb mit reinem, trockenem Benzol, worin das Produkt vollständig unlöslich ist, eine Stunde am Wasserbade gekocht, wodurch das freie Jod in Lösung geht

und mit dem Benzol von den Kristallen entfernt werden kann. So gereinigt, schmilzt die Verbindung bei 165°.

2·695 mg Substanz gaben 1·97 mg Jodsilber.

Ber. für $C_{11}H_{14}NJS$: J 38·77%.

Gef.: J 39·51%.

Wird dieses Jodmethylat in etwas Methylalkohol und Wasser gelöst und in der Kälte mit Sodalösung versetzt, so scheiden sich ölige Tröpfchen ab, die, mit Äther geschüttelt, von ihm aufgenommen werden. Beim Verdampfen der abgeschiedenen ätherischen Lösung erhält man eine farblose, ölige Flüssigkeit, die in der Kältemischung erstarrt. Die erhaltenen Kristalle wurden aus leicht flüchtigem Petroläther umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 65°.

5·435 mg Substanz gaben 6·585 mg Bariumsulfat (nach PREGL).

Ber. für $C_{11}H_{13}NS$: S 16·78%.

Gef.: S 16·65%.

Der Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß das Produkt mit dem vorher beschriebenen Methylthioäther identisch ist.

Thioglykolsäure. Erhitzt man gleiche Teile des Merkaptans und Monochloressigsäure in Chloroformlösung am Rückflußkühler eine halbe Stunde zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten das zu erwartende salzsaure Salz nicht ab. Der nach dem Verdampfen der Chloroformlösung bleibende Rückstand enthält jedoch neben etwas unverbrauchter Monochloressigsäure freie Thioglykolsäure. Um die Thioglykolsäure rein zu erhalten, wurde zur Lösung der Monochloressigsäure gut mit Wasser digeriert, dann der trockene Rückstand in Benzol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen der Benzollösung über entwässertem Natriumsulfat wurde filtriert und die Thioglykolsäure mit Petroleumäther gefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man die freie Säure in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 151°.

7·78 mg Substanz gaben 3·80 mg Wasser und 17·63 mg Kohlendioxyd.

6·52 mg „ „ bei der Schwefelbestimmung 6·30 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2NS$: C 61·23, H 5·57, S 13·64%.

Gef.: C 61·11, H 5·41, S 13·85%.

Während die eben erwähnten Derivate das Thioindolinon als Merkaptan erscheinen lassen, sind die mit Säureanhydriden

entstehenden Produkte besser unter der Annahme der tautomeren Formel I zu erklären.

Azetylprodukt. Kocht man das Thioindolinon mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf freier Flamme mit Luftkühlrohr, so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, die, in Wasser gegossen, eine ölige Flüssigkeit abscheidet. Das Öl erstarrt nach einigen Tagen zu einer Kristallmasse, die aus wenig des leicht flüssigen Teiles eines käuflichen Petroläthers umkristallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt der Kristalle, die einen durchdringenden, aber nicht unangenehmen Geruch haben, liegt bei 39—40°.

6·36 mg Substanz gaben 3·28 mg Wasser und 15·31 mg Kohlendioxyd.

6·52 mg „ „ bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 6·85 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{13}ONS$: C 65·70, H 5·98, S 14·63 %.

Gef.: C 65·65, H 5·77, S 14·77 %.

Benzoylprodukt. Wird zu einer alkalischen Lösung des Thioindolinons Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt und mit Eiswasser gekühlt, so scheidet sich, falls die Flüssigkeit noch alkalisch ist, ein stark gelb gefärbtes Öl ab. Es wurde, nachdem durch wiederholtes Schütteln der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, mit Äther aufgenommen. Das nach dem Verdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung zurückgebliebene Produkt wurde dann in wenig Petroläther gelöst. Beim Stehen der Lösung im offenen Gefäß scheiden sich, nachdem der größte Teil des Petroläthers sich verflüchtigt hat, gelbe Kristalle von rhombischem Querschnitt ab. Die Verbindung ist geruchlos und wie die Azetylverbindung in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Nochmals aus Petroläther umkristallisiert, schmolzen die Kristalle bei 80°.

5·58 mg Substanz gaben 2·65 mg Wasser und 14·80 mg Kohlendioxyd.

6·65 mg „ „ bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 5·55 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{17}H_{15}ONS$: C 72·55, H 5·69, S 11·40 %.

Gef.: C 72·34, H 5·31, S 11·47 %.

Versuche, mit Hilfe von Oxydationsmitteln zu einem Disulfid zu gelangen, hatten bei diesem Thioindolinon keinen Erfolg, wohl aber gelang es, die beiden folgenden homologen Thioindolinone mit Ferrizyankalium in alkalischer Lösung in Disulfide überzuführen.

3,3,7-Trimethyl-2-Thioindolinon.

Die Reaktion zur Darstellung der Thioindolinone verläuft bei den aus den Tolyhydraziden nach BRUNNERS^s Verfahren gewonnenen homologen Indolinonen viel glatter; während beim 3,3-Dimethylindolinon durch die Behandlung mit Schwefelphosphor zunächst harzartige Produkte erhalten wurden, die erst nach einer verlustreichen Reinigung zum kristallisierten Thioindolinon führten, lieferten die homologen Indolinone sogleich fast farblose Kristallmassen.

Durch Erwärmen der Xylollösung des aus dem *o*-Tolyhydrazide der Isobuttersäure gewonnenen 3,3,7-Trimethylindolinons mit Phosphorpentasulfid auf 140° wurde ein Produkt erhalten, das nach dem Abdestillieren des Xylols unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade schwach braungelb gefärbte Kristalle von widerlichem Geruch bildete. Es wurde in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält so fast geruchlose, rein weiße, stark glänzende Nadeln in einer Ausbeute von 70—80% des verwendeten Indolinons. Die Kristalle sind in heißem Wasser löslich, jedoch in geringerem Maße als die des vorher besprochenen Thioindolinons. Leicht löslich sind sie in Alkohol, Äther, Benzol. Das übrige Verhalten ist dem Merkaptan des Dimethylindolinons sehr ähnlich, so löst sich auch dieses Merkaptan in verdünntem Alkali schon in der Kälte. Es schmilzt bei 153—154°.

0.1499 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0.1813 g Bariumsulfat.

7.070 mg Substanz gaben 0.477 cm³ Stickstoff bei 717 mm und 21°.

Ber. für C₁₁H₁₃NS: S 16.77, N 7.34%.

Gef.: S 16.62, N 7.33%.

3,3,7-Trimethyl-2-thioglykolsäure.

Auch diese Thioglykolsäure wurde durch die Einwirkung von Monochloressigsäure auf das freie Thioindolinon nach einstündigem Sieden der Chloroformlösung erhalten. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms gebliebene Rückstand wurde mehrmals mit Wasser digeriert und das zurückgebliebene Harz in Äther gelöst. Durch Lösen des Ätherrückstandes in Benzol und Fällung mit Petroläther konnten nach der Beseitigung der zunächst gefällten harzartigen Tropfen nach eintägigem Stehen im Eisschrank weiße, zu Drusen vereinigte Kristalle erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 90°.

4.41 mg Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 4.225 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{15}O_2NS$: S 12·87%.

Gef.: S 13·16%.

Wie bei aliphatischen Mercaptanen durch gelinde Oxydationsmittel Disulfide entstehen, sollten auch Thioindolinone, da sie sich ja sonst wie Mercaptane verhalten, bei mäßiger Oxydation Disulfide geben. Beim vorher behandelten Dimethylthioindolinon konnte kein Disulfid gefaßt werden. Dieses Trimethylindolinon aber und auch das nächstfolgende lieferte ein Disulfid.

Disulfid. Läßt man auf eine Lösung des Trimethylthioindolinons in Kalilauge unter Eiskühlung und Umrühren eine 5%ige Ferrizyankaliumlösung einwirken, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der, abgesaugt und in Äther gelöst, nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Kalilauge und Wasser beim Verdunsten des Äthers sich kristallisiert abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Produkt in auffallend glänzenden Kristallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 127—128° liegt. 0·1135 g Substanz gab 0·1408 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{12}NS - SNH_{12}C_{11}$: S 16·86%.

Gef.: S 17·04%.

Nach längerem Liegen an der Luft werden die Kristalle matt und lösen sich nicht mehr im Alkohol. Es entstehen neben Monosulfid Polysulfide, die in Alkohol unlöslich sind.

3, 3, 5 - Trimethyl - 2 - Thioindolinon.

Diese Verbindung wird wie das vorige Thioindolinon, jedoch aus dem 3. 3. 5-Trimethylindolinon hergestellt. Bereits beim Eindampfen der nach der Behandlung mit Phosphorpentasulfid erhaltenen Xylollösung, mit der die zum Auslaugen des Rückstandes verwendeten Benzollösungen vereinigt wurden, kristallisiert das Mercaptan aus, das, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, feine, stark glänzende Nadeln darstellt, die bei 167° schmelzen. Die Ausbeute ist dem Gewichte nach gleich dem des verwendeten Indolinons.

0·2128 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0·2622 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{13}NS$: S 16·77%.

Gef.: S 16·93%.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans gibt mit Kupferazetatlösung eine dunkelgrüne, amorphe Fällung, mit gesättigter Quecksilberchloridlösung eine unter dem Mikroskop als Kristallnadeln erkennbare Fällung.

Silbersalz. Gibt man Silbernitratlösung zu einer Lösung des Mercaptans in Alkohol unter Zutropfen von wenig Ammoniak, so

erhält man einen gelben Niederschlag des Silbersalzes. Läßt man die Mischung am Lichte stehen, so verschwindet die gelbe Färbung und das Salz wird farblos.

0.2001 g Silbersalz gaben 0.0951 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{11}H_{12}NSAg$: Ag 36.19%.

Gef.: Ag 35.78%.

Thioglykolsäure. Die aus gleichen Gewichtsteilen Merkaptan und Monochloressigsäure in der zehnfachen Menge Chloroform hergestellte Lösung wurde nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler verdampft. Der Rückstand wurde nach dem Wegwaschen der unverbrauchten Monochloressigsäure in Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt. Es fiel dadurch die Thioglykolsäure in nadelförmigen Kristallen von schwach gelber Farbe vom Schmelzpunkte 136° aus.

0.1934 g Substanz gaben 0.1846 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{15}O_2NS$: S 12.87%.

Gef.: S 13.11%.

Disulfid. Wird die Lösung des Merkaptans in warmer Kalilauge stark mit Wasser verdünnt und mit 5%iger Ferrizyankaliumlösung tropfenweise unter Umrühren und Eiskühlung versetzt, so scheidet sich allmählich ein Oxydationsprodukt als gelblicher Niederschlag ab, der, in Äther gelöst, nach dem Durchschütteln mit Natronlauge, vom unveränderten Merkaptan befreit, nach dem Verdampfen des Äthers neben etwas Polysulfid aus dem Disulfid besteht. Zur Reinigung wurde der Ätherrückstand in verdünntem Alkohol in der Kälte gelöst und die filtrierte Lösung bei Zimmertemperatur verdunstet. Das Disulfid scheidet sich allmählich in Kristallen ab, die schließlich, aus Ligroin umkristallisiert, kleine, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 165° lieferten.

4.79 mg Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 5.895 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{12}NS - SNH_{12}C_{11}$: S 16.86%.

Gef.: S 16.89%.

3,3,6-Trimethyl-Thioindolinon. Das aus dem *m*-Tolylhydrazide der Isobuttersäure durch Erwärmen mit Kalk hergestellte 3,3,6-Trimethylindolinon, das durch die Vakuumdestillation von dem gleichzeitig, aber in ganz geringer Menge entstandenen 3,3,4-Trimethylindolinon getrennt worden war, gab bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid und gleicher Auf-

arbeitung des Reaktionsproduktes wie bei den vorher erwähnten Trimethylthioindolinonen in 60—70%iger Ausbeute das 3,3,6-Trimethylthioindolinon als feines, weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkte 135—136°.

5.510 mg Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 6.766 mg Bariumsulfat.

Ber.: für $C_{11}H_{13}NS$: S 16.77%.

Gef.: S 16.86%.

Das Verhalten ist den anderen strukturisomeren Thioindolinonen analog. So liefert es auch mit Schwermetallsalzen gefärbte Fällungen, das Silbermerkaptid ist gelblich, das Kupfersalz grün.

Die aus den Indolinonen durch die Einwirkung von Phosphorpentasulfid entstandenen Thioindolinone können in zwei tautomeren Formen, nämlich als:

—NH—CS- oder als —N=C—SH-Verbindung reagieren.

Für eine solche Tautomerie ist bei dem vom 3,3-Dimethylindolinon-5-Sulfochlorid durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Merkaptan keine Möglichkeit vorhanden, weil dem Sulfhydryl kein Stickstoffatom benachbart ist. Es haftet eben die Sulfhydrylgruppe im Benzolkern an der Stelle, wo vorher durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Indolinon die SO_3H -Gruppe eingetreten war.

Die hier beschriebenen Sulfosäuren sind bisher in der chemischen Literatur noch nicht erwähnt. Sie bilden sich leicht und mit fast theoretischer Ausbeute, so daß es wertvoll erschien, sie hier mitzuteilen. Bilden ja doch Sulfosäuren der Indole wichtige Zwischenprodukte für die Gewinnung von Farbstoffen. Es soll noch untersucht werden, ob die aus den Sulfosäuren hergestellten Thioglykolsäuren nach deren Überführung mit Phosphortrichlorid in die Thionylsäurechloride mit Aluminiumchlorid die Entstehung eines Oxythionaphthenringes zulassen, der dann mit Oxydationsmittel die Bildung einer Thioindigoverbindung ermöglichen könnte.

Außerdem versprechen die Sulfosäuren jener Indolinone, die im Pyrrolkern an der Stelle 3 ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, wie z. B. das Atroxindol oder das von mir und HEIMO MOSER hergestellte 5-Äthoxy-1-Methyl-3-Methyl-3-Äthyl-2-Indolinon¹⁷, mit Hilfe von optisch aktiven Basen eine Spaltung der razemischen Verbindung zuzulassen.

¹⁷ Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 24, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 392.

Autorenregister.

A.

- Abel E. und Schmid H.: Notiz zur Strömungskinetik; Photolyse-Modell. 61, 361—364.
 Abel A. und Smetana O.: Über das Perjodatpotential. 60, 181—188.
 Abeles A.: Siehe Weiß R. und Abeles A.
 Asinger F. und Lock G.: Über den Einfluß von Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid. 62, 323—343.
 Asinger F. und Lock G.: Über den 3,5-Dichlorbenzaldehyd. 62, 344—348.

B.

- Baum R.: Siehe Griengl F. und Baum R.
 — Siehe Kremann R. und Baum R.
 Beller A.: Siehe Weiß R. und Beller A.
 Bernstein P.: Siehe Kremann R., Pestemer M. und Bernstein P.
 Beutel E. und Kutzelnigg A.: Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Zinkoxydes. (Beiträge zur Lumineszenzanalyse, IV.) 61, 69—86.
 — — Über die Möglichkeit, die Rekristallisation des Silbers durch Anfärbung mit Eisenchlorid zu verfolgen. 61, 189—198.
 — — Über einige Eigenschaften von Silberchloridschichten, die durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Silberoberflächen gebildet wurden. 61, 199—205.
 — — Über Sulfidspiegel. I. Mitteilung: Bleisulfid. 62, 252—262.
 Birkmann M.: Siehe Funke K. Über das Diaminoperylen-3,10-chinon. 60, 355—358.
 Blank W.: Siehe Zinke A. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 61, 12.
 Blau M. und Wambacher H.: Über das Verhalten einer kornlosen Emulsion gegenüber α -Partikeln. 61, 99—106.
 Brell W.: Siehe Hölzl F., Brell W. und Schinko G.
 Brukl A. und Hahn B.: Die Heteropolysäuren des Germaniums. III. Mitteilung. 60, 145—149.
 Brunner K. und Moser H.: Über 5-Äthoxyindolinone. 61, 15—28.
 Brunner K.: Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen. II. Mitteilung. 62, 373—404.
 Brunner O., Hofer H. und Stein R.: Zur Kenntnis der Amyrine II. Über die Produkte der Selendehydrierung. 61, 293—298.

C.

- Cecelsky J.: Siehe Pongratz A., Griengl F. und Cecelsky J.

D.

- Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F.: Studien zum Raman-effekt. XV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Cis-Trans-Isomerie). 60, 205—220.

Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F.: Studien zum Raman-effekt. XVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Cis-Trans-Isomerie). 60, 221—238.

— — — Studien zum Ramaneffekt. XVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substituierte Benzole, I. Teil.) 60, 253—269.

— — — Studien zum Ramaneffekt. XIX. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. Isomere Paraffinderivate I. 61, 369—384.

— — — Studien zum Ramaneffekt. XXII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. Isomere Paraffinderivate. III. 61, 409—425.

— — — Studien zum Ramaneffekt. XXIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. Mehrfach substituierte Benzole. II. 61, 426—441.

Deželić M.: Siehe Puschin N. A. und Deželić M.

Dischendorfer O.: Über die Kondensation von Benzoin und Resorcin. 62, 263—283.

Donau J.: Über ein neues mikrogewichtsanalytisches Verfahren. 60, 129 bis 140.

F.

Falke R.: Siehe Schmid L. und Falke R.

Fraenkel E. und Zellner J.: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XXIV. Über *Heracleum spondylium* L. 62, 206—208.

Franke A., Kroupa A. und Hadzidimitriu S.: Über eine neue Synthese von α -Alkyladipinsäuren. 62, 119—130.

— — und **Panzer Th.:** Über „Ringverengerung“ bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen. (Oxidotetradecan aus 1,14-Tetradecandiol). 60, 106—116.

Friedmann N. H.: Siehe Kailan A. und Friedmann N. H.

Fuhrmann F.: Studien zur Biochemie der Leuchtbakterien. I. Der Einfluß von Na- und K-Chlorid und Bromid auf die Lichtentwicklung von *Photobacillus radians*. 60, 69—105.

— Studien zur Biochemie der Leuchtbakterien. II. Der Einfluß von Zuckern mit NaCl auf das Leuchten. 60, 414—430.

Funke K.: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXV. Mitteilung.) Über das Diaminoperylen-3,10-chinon. Mitbearbeitet von Birkmann M. 60, 353—358.

— Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXVII. Mitteilung.) Über die Oxydation des Dinitro- und Diaminoperylens. 62, 13—27.

G.

Gesell E.: Siehe Pongratz A. und Zinke A. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 62, 175.

Gorbach G. und Güntner H.: Über Hefelipase. 61, 47—60.

— und **Kimovec D.:** Die Nachinaktivierung bestrahlter Saccharaselösungen und der Einfluß zugesetzten Tryptophans und Hefegummi. 61, 39—46.

— und **Pick H.:** Die Ultraviolett-Inaktivierung von Saccharase in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und dem Ozon. 61, 29—38.

- Griengl F.: Siehe Kremann R., Griengl F. und Schreiner H.
— Siehe Pongratz A., Griengl F. und Cecelsky J.
— und Baum R.: Die galvanischen Spannungen der ternären Gold-, Zinn-Quecksilberlegierungen. 61, 330—344.
— Kofler O. und Radda M.: Versuche über Zusammenhänge von Turbulenzreibung und Konstitution von Flüssigkeiten. 62, 131—151.
Grimm V.: Siehe Zinke A. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 61, 14.
Grubitsch H.: Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken von Eisen. 60, 165—180.
Güntner H., Siehe Gorbach G. und Güntner H.

H.

- Haas W.: Siehe Kailan A. und Haas W.
Hadzidimitriu S.: Siehe Franke A., Kroupa A. und Hadzidimitriu S.
Hahn B.: Siehe Brukl A. und Hahn B.
Haschek L.: Siehe Schmid L. und Haschek L.
Hauswirth G.: Siehe Pongratz A. und Zinke A. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 62, 175.
— Siehe Zinke A. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 61, 3.
Hölzl F., Brell W. und Schinko G.: Hexacyanokobaltisäure und *n*-Propylalkohol. 62, 349—358.
— und Stockmair W.: Das komplexe Anion der Buffschen Körper und das Bunsensalz. 62, 1—12.
Hofer H.: Siehe Brunner O., Hofer H. und Stein R.
Hosaeus jun. W.: Siehe G. Lock. Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion. 62, 183—194.
Hromatka O.: Siehe Späth E. und Hromatka O.
Huber R.: Siehe Schmid L. und Huber R.

J.

- Jantsch G. und Wiesenberger E.: Zur Kenntnis der höherwertigen Verbindungen bei den seltenen Erden. I. Über das Lanthanoxyd. 60, 1—7.

K.

- Kailan A.: Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. XIX. Die Einwirkung auf *i*-Butyl- und Benzylalkohol. 60, 270 u. f.
— und Friedmann N. H.: Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure. II. 62, 284—316.
— und Haas W.: Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol in Essigsäure. 60, 386—413.
— und Raff R.: Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Essigsäure. 61, 116—142.
— und Stüber O.: Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen. III. 62, 90—100.
und Ulicny P.: Über Esterbildung in Glycerin und Äthylalkohol, 61, 169—188.

- Kallab F.:** Siehe Wessely F. und Kallab F.
- Kimovec D.:** Siehe Gorbach G. und Kimovec D.
- Klima J.:** Zur Chemie der Flechten. II. *Alectoria ochroleuca* Ehrh. 62, 209—213.
- Knapp E.:** Siehe Weiß R. und Knapp E.
— Siehe Weiß R. und Abeles A. Über die Kondensation des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofurans mit ungesättigten Verbindungen. (II. Mitteilung.) 61, 162—168.
- Knapp W.:** Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf die Methyläther des β -Naphthols und des β -Thionaphthols. 60, 189—204.
- Kofler O.:** Siehe Griengl F., Kofler O. und Radda M.
- Kohlrausch K. W. F.:** Siehe Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F.
— Siehe Kopper H., Seka R. und Kohlrausch K. W. F.
- Koller G.:** Über eine Synthese des Diacetyl-evernsäure-methylesters und des Tetraacetyl-gyrophorsäure-methylesters. 61, 147—161.
— Über die Ramalsäure. 61, 286—292.
— und Pfeiffer G.: Über die Konstitution der Pinastrinsäure. 62, 160—168.
— — Über die Glabratsäure. 62, 169—171.
— — Über die Umbilikarsäure und Ramalsäure. 62, 241—251.
— — Über Enzyme der Flechten und über die Konstitution der Umbilikarsäure. 62, 359—372.
- Kopper H. und Pongratz A.:** Studien zum Ramaneffekt. XXIV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. Moleküle mit kumulierter Doppelbindung. 62, 78—89.
— Seka R. und Kohlrausch K. W. F.: Studien zum Ramaneffekt. XXI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. Isomere Paraffinderivate, II. 61, 397—408.
- Kotter E.:** Siehe Schmid L. und Kotter E.
- Krauß P.:** Siehe Müller A. und Krauß P.
- Kremann R.:** Siehe Lämmermayr L. jun. und Kremann R.
— und Baum R.: Beiträge zur Kenntnis der galvanischen Spannungen und der Konstitution von Goldamalgamen. 61, 315—329.
— Griengl F. und Schreiner H.: Über die innere Reibung beschränkt mischbarer Flüssigkeitsgemische. Das System Phenol—Wasser. 62, 28—46.
— und Lämmermayr L. d. J.: Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Aluminium-Zinn-Legierungen, als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen. 62, 61—65.
— Pestemer M. und Bernstein P.: Die Ultraviolettaborption binärer Flüssigkeitsgemische. (I. Mitteilung.) Die U. V.-Absorption des binären Systems Aceton—Chloroform. 61, 351—360.
— Schwarz E. J. und Le Beau S.: Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenen binären Aluminiumlegierungen und den Grad der Lösungsfähigkeit des Eisens in geschmolzenem Aluminium bei verschiedenen Temperaturen. 62, 47—60.
- Kroupa A.:** Siehe Franke A., Kroupa A. und Hadzidimitriu S.
— Siehe Franke A., Kroupa A. und Panzer Th.
- Kutzelnigg A.:** Siehe Beutel E. und Kutzelnigg A.

L.

- Lämmermayr L. d. J.: Siehe Kremann R. und Lämmermayr L. d. J.
— Über die Schmelzflußelektrolyse einer Beryllium-Kupfer-Legierung mit 10% Beryllium. 62, 67—70.
— und Kremann R.: Über die Stellung des Goldes in der Spannungsreihe der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen. 61, 345—350.
Le Beau S.: Siehe Kremann R., Schwarz E. J. und Le Beau S.
Lechner F.: Studien zum Ramaneffekt. XX. Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten. 61, 385—396.
— Siehe Wessely F. und Lechner F.
Leutner R.: Zur Hydrolysegeschwindigkeit zyklischer Acetale. (I. Mitteilung.) 60, 317—352.
Lieb H. und Mladenović M.: Weitere Untersuchungen über die α -Elemol- und Elemonsäure. (V. Mitteilung.) 61, 274—285.
— — Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (VII. Mitteilung.) Methyläther und Bromderivate der α -Elemol- und α -Elemonsäure. Unter Mitarbeit von Režek A. und Sobotka M. 62, 232—240.
Lock G.: Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion. (II. Mitteilung.) 62, 178—194.
— Siehe Asinger F. und Lock G.
Lukacs L. und Zellner J.: Zur Chemie der höheren Pilze. (XXII. Mitteilung.) Über *Ganoderma lucidum* Leiß, *Hydnum imbricatum* L. und *Cantharellus clavatus* Pers. 62, 214—219.

M.

- Machek G.: Über die Einwirkung von Cyangas auf Phenole. I. Dicyan und die drei Dioxybenzole. 61, 87—98.
— Über die Einwirkung von Cyangas auf Phenole und Naphthole. II. Dicyan und die Trioxybenzole. III. Dicyan und einige Naphthole. 62, 195—205.
Machu W.: Siehe Müller W. J. und Machu W.
Mikoss, M. v.: Siehe K. Brunner. Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen. 62, 385 u. f.
Mladenović M.: Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (VI. Mitteilung.) Ein neues Oxydationsprodukt der α -Elemolsäure. 61, 365—368.
— Siehe Lieb H. und Mladenović M.
Morsch K.: Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren. I. Die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin auf Crotonsäureäthylester. 60, 50—68.
— Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester der ungesättigten Säuren. II. Die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin auf Zimtsäureäthylester. 61, 299—313.
Moser H.: Siehe Brunner K. und Moser H.
Müller A. und Krauß P.: Synthese der ϵ -Amino-*n*-heptylsäure. 61, 206—211.
— — Über das 2-Methylhexamethylenimin. 61, 212—218.
— — Über die Einwirkung von Alkali auf 6-Brom-*n*-hexylamin und 7-Brom-*n*-heptylamin. 61, 219—228.

- Müller A. und Machu W.:** Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XV. Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler Na_2SO_4 -Lösung. 60, 359—385.
 — Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XVIII. Über Schwankungserscheinungen bei anodischer Passivierung. 62, 220—231.
Musil A.: Die Brönstedtsche kinetische Gleichung und die Debyesche Theorie. 61, 229—273.

N.

- Nadler E.:** Siehe Wessely F. und Nadler E.
Niederl J. B.: Über die Struktur der Aceton-Kresol-Kondensationsprodukte. 60, 150—158.

P.

- Panzer Th.:** Siehe Franke A., Kroupa A. und Panzer Th.
Pestemer M.: Siehe Kremann R., Pestemer M. und Bernstein P.
 — und **Platten O.:** Über das Leitvermögen binärer bzw. ternärer, teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolitischen Komponente. 62, 152—159.
Pfeiffer G.: Siehe Koller G. und Pfeiffer G.
Pick H.: Siehe Gorbach G. und Pick H.
Platten O.: Siehe Pestemer M. und Platten O.
Pongratz A.: Siehe Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F.
 — Siehe Kopper H. und Pongratz A.
 — **Griengl F. und Cecelsky J.:** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXVIII. Mitteilung.) Über Verbrennungswärmen von Perylenderivaten. 62, 172—177.
 — und **Zinke A.:** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXIX. Mitteilung.) 62, 172—177.
Puschin N. A. und Deželić M.: Das Gleichgewicht in binären Systemen mit Erythrit als Komponente. 60, 431—437.
 — und **Rikovsky J. J.:** Über die Verbindungen von Harnstoff und Urethan mit Säuren und Phenolen. 60, 438—448.

R.

- Radakovic M.:** Studien zum Ramaneffekt. XVII. Über die möglichen Kraftverteilungen im mechanischen Modell eines dreiatomigen Moleküls. 60, 239—252.
Radda M.: Siehe Griengl F., Kofler O. und Radda M.
Raff R.: Siehe Kailan A. und Raff R.
Režek A.: Siehe Lieb H. und Mladenović M. Über die Elemisäure aus Manila-Elmiharz. (VII. Mitteilung.) 62, 232.
Riedl J.: Siehe Brunner K. Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen. 62, 390 u. f.
Rikovsky J. J.: Siehe Puschin N. A. und Rikovsky J. J.
Rumpel W.: Siehe Schmid L. und Rumpel W.

S.

- Schinko G.: Siehe Hölzl F., Brell W. und Schinko G.
Schmid H.: Siehe Abel E. und Schmid H.
Schmid L. und Falke R.: Einwirkung von Tritylnatrium auf Inulin in flüssigem Ammoniak. 60, 295—304.
— und Haschek L.: Der gelbe Dahlienfarbstoff. 62, 317—322.
— und Huber R.: Der Farbstoff des Klatschmohns (*Papaver rhoeas*). (II. Mitteilung.) 60, 285—294.
— und Kotter E.: Chemische Untersuchung der Königskerzenblüten (*Flores verbasci*). 60, 305—316.
— und Rumpel W.: Die Konstitution des Farbstoffes der Leinkrautblüten (*Linaria vulgaris*). 60, 8—25.
— und Seebald A.: Der Farbstoff der gelben Dahlien. 60, 32—49.
Schreiner H.: Siehe Kremann R., Griengl F. und Schreiner H.
Schwarz E. J.: Siehe Kremann R., Schwarz E. J. und Le Beau S.
Seebald A.: Siehe Schmid L. und Seebald A.
Seka R.: Siehe Kopper H., Seka R. und Kohlrausch K. W. F.
Smetana O.: Siehe Abel E. und Smetana O.
Sobotka M.: Siehe Lieb H. und Mladenović M. Über die Elemisäure aus Manila-Elasiharz. 62, 232.
Späth E. und Hromatka O.: Über die Dehydrierung von Sapogenin. Konstitution und Synthese von Sapotalin. 60, 117—128.
Späth W.: Versuche über den spektrographischen Nachweis kleinster Substanzmengen. 61, 107—115.
Stein R.: Siehe Brunner, Hofer H. und Stein R.
Stockmair W.: Siehe Hölzl F. und Stockmair W.
Stüber O.: Siehe Kailan A. und Stüber O.

U.

- Ulicny P.: Siehe Kailan A. und Ulicny P.

W.

- Wambacher H.: Siehe Blau M. und Wambacher H.
Wegscheider R.: Weitere Beiträge zur photochemischen Kinetik. 62, 101 bis 112.
— Über die photochemische Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds. II. 62, 113—118.
Weiß R. und Abeles A.: Über die Kondensation des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofurans mit ungesättigten Verbindungen. (II. Mitteilung.) 1, 4-Diphenylnaphthalin und seine Derivate. Unter Mitwirkung von E. Knapp. 61, 162—168.
— und Beller A.: Über die Kondensation des α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofurans mit ungesättigten Verbindungen. (I. Mitteilung.) 61, 143—146.
— und Knapp E.: Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. VII. Methylen-diphenylen-phenyl-methan-6-one. 61, 61—68.

Wessely F. und Kallab F.: Über eine Umlagerung in der Flavonreihe. 60, 26—31.

— und **Lechner F.:** Zur Kenntnis von 1,2,3,4-Tetraoxybenzolderivaten. Synthese des 6,7,8-Trioxycumarins und des Dimethylfraxetins. 60, 159—164.

— und **Nadler E.:** Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von *Pimpinella saxifraga*. II. 60, 141—144.

Wiesenberger E.: Siehe Jantsch G. und Wiesenberger E.

Z.

Zellner J.: Siehe Fraenkel E. und Zellner J.

— Siehe Lukacs L. und Zellner J.

Zinke A.: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXVI. Mitteilung.) 61, 1—14.

— Siehe Pongratz A. und Zinke A.

Acet
I
Acet
I
Acet
a
10-A
Acet
I
Acet
6
Acet
c
Acet
5-At
r
5-At
r
5-At
r
5-At
v
5-At
u
as-p
v
5-At
I
5-At
I
Xth
—
—
—
—
Xth
c
Xth
c
α-X
Ale
c
Alle
Alu
c
Alu
c

Sachregister.

A.

- Aceton:** Die Ultraviolettabsorption des binären Systems Aceton—Chloroform. R. Kremann, M. Pestemer und P. Bernstein. 61, 351—360.
- Aceton-Kresol-Kondensationsprodukte:** Über die Struktur derselben. J. B. Niederl. 60, 150—160.
- Acetonitril:** Anwendung der Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten auf dasselbe. F. Lechner. 61, 393.
- 10-Acetylaminoperylen-3, 9-chinon:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 22.
- Acetylderivat des Farbstoffes der Leinkrautblüten = Diacetyl-dimethyl-scutellarein:** Darstellung desselben. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 16.
- Acetyl- α -elemolsäure:** Darstellung derselben. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 282.
- Acetyl- α -elemolsäure-methyläther:** Darstellung desselben. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 235.
- Acetyllecansäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller. 61, 154.
- 5-Äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinol:** Darstellung desselben; Pikrat. K. Brunner und H. Moser. 61, 27.
- 5-Äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinolpikrat:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 28.
- 5-Äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 25.
- 5-Äthoxy-3-methyl-3-äthyl-2-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 20.
- 5-Äthoxy-1-methyl-3-*i*-propyl-2-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 24.
- as-p*-Äthoxy-phenyl-methyl-hydrazin:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 22.
- 5-Äthoxy-3-*n*-propyl-2-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 18.
- 5-Äthoxy-3-*i*-propyl-2-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 19.
- Äthylalkohol:** Die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und W. Haas. 60, 386 u. f.
- Über die Veresterung von *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure in demselben. A. Kailan und P. Ulieny. 61, 181 u. f.
- Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 294 u. f.
- Äthylallen:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 86.
- Äthyl-*i*-cyanat:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 88.
- α -Äthylpiperidin:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 214.
- Alectoria ochroleuca Ehrh.:** Über die Inhaltsstoffe der Pflanze. J. Klima. 62, 209—213.
- Allen:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 84.
- Aluminium-Zinn-Legierungen:** Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Aluminium-Zinn-Legierungen als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen. R. Kremann und L. Lämmermayr d. J. 62, 61—66.
- Aluminiumlegierungen:** Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenen binären Aluminiumlegierungen und den Grad der Lösungsfähigkeit des Eisens in geschmolzenem Aluminium bei verschiedenen Temperaturen. R. Kremann, E. J. Schwarz und S. Le Beau. 62, 47—60.

- Amelsensäure:** Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in derselben. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 284—316.
- ms-Amino-lin., m-benzotetraphenyl-dlfurfuran:** Darstellung desselben. O. Dischendorfer. 62, 280.
- β -Aminobuttersäure:** Bildung desselben. K. Morsch. 60, 58.
- β -Aminobuttersäureäthylester:** Darstellung desselben und Eigenschaften. K. Morsch. 60, 55 u. f.
- β -Aminobuttersäureamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 60, 56, 58.
- ε -Amino-*n*-heptylsäure:** Darstellung desselben, Derivat, Wasserabspaltung. A. Müller und P. Krauß. 61, 209—211.
- ε -Amino-*n*-heptylsäure-chloroplatinat:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 209.
- ε -Amino-*n*-heptylsäure-hydrochlorid:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 209.
- ε -Amino-*n*-heptylsäure-lactam:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 210.
- 10-Aminoperylen-3, 9-chinon:** Darstellung, Verküpfung, Acetylierung und Benzoylierung desselben. K. Funke. 62, 21—22.
- 10-Aminoperylen-3, 9-chinonmonimin:** Darstellung und Benzoylierung desselben. K. Funke. 62, 25.
- 10-Aminoperylen-3, 9-chinon-monimin-sulfosäure:** Darstellung desselben aus 3, 10-Diaminoperylen. K. Funke. 62, 26.
- 10-Aminoperylen-3, 9-hydrochinondibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 21.
- 10-Aminoperylen-3, 9-hydrochinon-monimin-dibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 24.
- 10-Aminoperylen-3, 9-hydrochinon-monimin-dibrombenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 24.
- Amino-9-*o*-tolyl-fluoren:** Darstellung desselben. R. Weiß und E. Knapp. 61, 67.
- Ammoniak:** Die Einwirkung desselben auf Crotonsäure-äthylester. K. Morsch. 60, 54 u. f.
- Amylalkohol:** Siehe Pentanol.
- n*-Amylalkohol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 423.
- n*-Amylalkohol:** Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- i*-Amylalkohol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 415, 417 u. 418.
- i*-Amylalkohol:** Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- tert.-Amylalkohol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- n*-Amylamin:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 423.
- i*-Amylamin:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416—418.
- n*-Amylbromid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 425.
- i*-Amylbromid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 420.
- tert.-Amylbromid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- n*-Amylchlorid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 424.
- i*-Amylchlorid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 419.
- tert.-Amylchlorid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- n*-Amyljodid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 425.

- i*-Amyljodid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 420.
- tert.-Amyljodid:** Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 und 408.
- n*-Amylmercaptan:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 424.
- i*-Amylmercaptan:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417 u. 419.
- Amyrine:** Dehydrierung des Gemenges derselben. O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 296 u. f.
- Anilin:** Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97 u. f.
- Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- Anissäure:** Bildung derselben beim Abbau des methylierten Farbstoffes der gelben Dahlien. L. Schmid und A. Seebald. 60, 48—49.
- Bildung derselben beim Abbau der Pinastrinsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 165.
- Anthracen:** Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97.
- Anthrachnon-1, 5-dicarbonsäure:** Bildung derselben aus Perylenderivaten. A. Zinke. 61, 10 u. f.
- Antimontribromid:** Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 434.
- Arsen:** Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 115.

B.

- Beersches Absorptionsgesetz:** Beziehung zur Strömungskinetik. E. Abel und H. Schmid. 61, 361—364.
- Benzalchlorid:** Über die Verseifungsgeschwindigkeit desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 331 u. f.
- p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan:** Bildung desselben aus Tritylnatrium. L. Schmid und R. Falke. 60, 298 u. f.
- Benzoessäure:** Binäre Systeme derselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 433.
- Über die Veresterung derselben in Glycerin. A. Kailan und P. Ulicny. 61, 171 u. f.
- Bildung derselben beim Abbau der Pinastrinsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 166.
- Benzol:** Über die innerliche Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- N*-Benzolsulfonyl- ϵ -amino-*n*-heptylsäure:** Darstellung derselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 210 u. f.
- N*-Benzolsulfonyl-2-methyl-hexamethylenimin:** Oxydative Aufspaltung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 216.
- ang.-*m*-Benzotetraphenyl-difurfuran:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 282.
- lin.-*m*-Benzotetraphenyldifurfuran:** Darstellung desselben; Derivate. O. Dischendorfer. 62, 272 u. f.
- N*-Benzoyl- ϵ -amino-*n*-heptylsäure:** Darstellung derselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 210.
- N*-Benzoyl- ϵ -amino-*n*-heptylsäure-methylester:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 210.
- 10-Benzoylaminoperylen-3, 9-chinon:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 22.
- 10-Benzoylaminoperylen-3, 9-chinonimin:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 25.
- 10-Benzoylaminoperylen-3, 9-hydrochinon-dibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 22.
- 10-Benzoylaminoperylen-3, 9-hydrochinon-monimin-dibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 62, 22.

- 1, 2-Benzoylen-4-phenyl-naphthalin, 2-Phenyl-3, 4-benzofluoren:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Abeles. 61, 168.
- 3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoyl-perylen:** Darstellung desselben. A. Pongratz und A. Zinke. 62, 175.
- 3 (CO), 4-Benzoylen-C-phenyl-9, 10-(N)-pyrrolenino-perylen:** Darstellung desselben. A. Pongratz und A. Zinke. 62, 176.
- Benzylalkohol:** Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf denselben. A. Kailan. 60, 279 u. f.
- α -Benzylpiperidin:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 218.
- α -Benzylpyridin:** Darstellung desselben, Reduktion. A. Müller und P. Krauß. 61, 217.
- Bernsteinsäure:** Über die Oxydation derselben. A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 116.
- Beryllium-Kupfer-Legierung:** Über die Schmelzflußelektrolyse einer solchen Legierung mit 10% Beryllium. L. Lämmermayr d. J. 62, 67–70.
- Bleisulfid:** Über die Abscheidung desselben als Film. E. Beutel u. A. Kutzelnigg. 62, 252–262.
- Brenzkatechin:** Binäre Systeme desselben mit Harnstoff. N. A. Puschkin und I. I. Rikovsky. 60, 442.
- Brönstedtsche kinetische Gleichung:** Über dieselbe und die Debyesche Theorie. A. Musil. 61, 229–273.
- Brom-5-äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolnion:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 26.
- 2- (oder 5-) Brom-4, 6-dibenzoylresorcin:** Siehe 2- (oder 5-) Brom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol.
- 2- (oder 5-) Brom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol:** Darstellung desselben. O. Dischendorfer. 62, 277.
- Brom- α -elemolsäure:** Darstellung derselben. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 282.
- Brom- α -elemonsäure:** Darstellung derselben. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 238.
- 7-Brom-*n*-heptylamin-hydrobromid:** Darstellung desselben. Einwirkung von Kalilauge. A. Müller und P. Krauß. 61, 224.
- 6-Brom-*n*-hexylamin-hydrobromid:** Darstellung desselben. Einwirkung von Kalilauge. A. Müller und P. Krauß. 61, 223.
- Bromhydro- α -elemolsäure:** Darstellung derselben und Abspaltung von HBr. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 281.
- Bildung derselben aus α -Elemolsäure-methyläther. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 236.
- 4-Brom-1-thionaphthol:** Darstellung und Methylierung. W. Knapp. 60, 202.
- 4-Brom-1-thionaphtholmethyläther:** Darstellung. W. Knapp. 60, 202.
- Buffsche Körper:** Das komplexe Anion derselben und des Bunsensalzes. F. Hölzl und W. Stockmair. 62, 1–12.
- Bunsensalz:** Das komplexe Anion desselben und der Buffschen Körper. F. Hölzl und W. Stockmair. 62, 1–12.
- Butandiol (1, 4)-acetal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 341 u. f.
- Butanol-1:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 126 u. f.
- Butanol-1:** Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 295 u. f.
- Butanol-2:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 130 u. f.
- Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 293 u. f.
- i-Buttersäure:** Über das Ramanspektrum derselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 u. 407.
- Butylalkohol:** Siehe auch Butanol.
- Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.

- i-Butylalkohol:** Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf denselben. A. Kailan. 60, 271 u. f.
— Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401–403.
sek.-Butylalkohol: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 u. 408.
tert.-Butylalkohol: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
— Siehe auch Methylpropanol-1.
i-Butylamin: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 u. 404.
i-Butylbromid: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 u. 405.
sek.-Butylbromid: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417, 421.
tert.-Butylbromid: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. 383.
i-Butylchlorid: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402, 405.
sek.-Butylchlorid: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417, 421.
tert.-Butylchlorid: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. 383.
i-Butyljodid: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402, 406.
sek.-Butyljodid: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 416, 417, 422.
tert.-Butyljodid: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. 384.
i-Butylmercaptan: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402, 404.
i-Butylnitrat: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 u. 406.
i-Butylnitrit: Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401, 402 u. 406.

C.

- Cadmium:** Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 113.
Cantharellus clavatus Pers.: Über die Inhaltsstoffe des Pilzes. L. Lukacs und J. Zellner. 62, 218 u. 219.
Caprinsäure: Bildung derselben. A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 114.
Capronsäure: Über die Veresterung derselben in Glycerin. A. Kailan und P. Ulieny. 61, 175.
Caprylsäure: Über die Veresterung derselben in Glycerin. A. Kailan und P. Ulieny. 61, 176.
2-Chlor-benzalchlorid: Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 333–334.
3-Chlorbenzalchlorid: Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 334–336.
4-Chlorbenzalchlorid: Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 336.
Chlorbenzol: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 431, 435 u. 436.
Chlorbestimmung, mikroanalytische. J. Donau. 60, 137.
2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzaldehyd: Darstellung desselben; Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 188 u. f.
2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzoesäure: Bildung derselben. G. Lock. 62, 190.
2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzyl-alkohol: Darstellung. G. Lock. 62, 189.

- 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben; Derivate; Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 187 u. f.
- 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd-oxim:** Darstellung desselben. G. Lock. 62, 189.
- 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzoesäure:** Bildung derselben. G. Lock. 62, 189.
- 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzylalkohol:** Bildung desselben. G. Lock. 62, 189.
- β -Chlorcrotonsäure:** Das Ramanspektrum derselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- β -Chlor-*i*-crotonsäure:** Das Ramanspektrum derselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- 2-Chlor-4, 6-dibrom-3-methoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben; Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 192.
- 2-Chlor-4, 6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben; Derivate; Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 190 u. f.
- 2-Chlor-4, 6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd-oxim:** Darstellung desselben. G. Lock. 62, 192.
- Chloressigsäure:** Binäre Systeme mit Harnstoff und Urethan. N. A. Puschin und I. I. Rikovsky. 60, 440 u. f.
- Binäre Systeme derselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 432.
- 2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben, Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 183.
- 2-Chlor-3-methoxy-benzoesäure:** Bildung derselben. G. Lock. 62, 184.
- 2-Chlor-3-methoxy-benzylalkohol:** Bildung desselben. G. Lock. 62, 184.
- Chloroform:** Die Ultraviolettabsorption des binären Systems Aceton—Chloroform. R. Kremann, M. Pestemer und P. Bernstein. 61, 351—360.
- Crotonsäure:** Das Ramanspektrum derselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- i*-Crotonsäure:** Das Ramanspektrum derselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- Crotonsäureäthylester:** Die Einwirkung von NH₃, Methylamin und Diäthylamin auf denselben. K. Morsch. 60, 50—68.
- Crotonsäureamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 60, 59.
- Crotonsäure-diäthylamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 60, 67.
- Crotonsäure-methylester:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- i*-Crotonsäure-methylester:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- 3-Cyanbrenzcatechin:** Siehe 2, 3-Dioxybenzonitril.
- 3-Cyanveratrol:** Siehe 2, 3-Dimethoxybenzonitril.
- Cyanwasserstoff:** Anwendung der Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten auf denselben. F. Lechner. 61, 394.
- Cymol:** Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97 u. f.

D.

- Dahlien, gelbe:** Über den Farbstoff derselben. L. Schmid und A. Seebald. 60, 32—49.
- Dahlienfarbstoff:** Über seine Konstitution. L. Schmid und L. Haschek. 62, 317—322.
- n*-Decan-1-brom-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester:** Darstellung desselben und Einwirkung von Kaliumcyanid auf denselben. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 123—124.
- n*-Decan-1-cyan-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester:** Darstellung desselben und Verseifung. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 124—125.
- n*-Decan-1, 4, 4-tricarbonsäure:** Darstellung derselben und Abspaltung von CO₂. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 125.
- Diacetyl-evernsäure:** Darstellung derselben. G. Koller. 61, 157.
- Diacetyl-evernsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller. 61, 155.
- Diacetyl-lecanorsäure-methylester:** Darstellung desselben, Umwandlung in Diacetyl-evernsäure-methylester und Tetraacetyl-gyrophorsäure-methylester. G. Koller. 61, 155.

- Diacetyl-orsellinsäure:** Darstellung derselben, Umwandlung in das Säurechlorid. G. Koller. 61, 156.
- Diacetyl-orsellinsäurechlorid:** Darstellung desselben. G. Koller. 61, 156.
- Diacetyl-ramalsäure:** Darstellung derselben, Methylierung. G. Koller. 61, 290.
- Diacetyl-ramalsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller. 61, 290.
- Diäthylamin:** Die Einwirkung desselben auf Crotonsäureäthylester. K. Morsch. 60, 66 u. f.
- β -Diäthylamino-buttersäure:** Bildung derselben. K. Morsch. 60, 68.
- β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester:** Darstellung desselben. K. Morsch. 60, 66.
- Diäthylanilin:** Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- 3, 10-Diaminoperylen:** Darstellung und Oxydation desselben. K. Funke. 62, 23 u. f.
- Diamino-perylen-3, 9-chinon:** Darstellung desselben. A. Zinke. 61, 10.
- Diamino-perylen-3, 10-hydrochinon-dibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 60, 357.
- 2, 4-Dibenzoyl-benzophenon:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 271.
- Dibenzoyl-diamino-perylen-3, 10-hydrochinon-dibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 60, 357—358.
- sym. 1, 2, 3, 4-Dibenzoylen-naphthalin:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Abeles. 61, 165.
- 4, 6-Dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 273.
- 2, 4-Dibenzoylresorcin:** Siehe 2, 4-Dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol.
- 4, 6-Dibenzoylresorcin:** Siehe 4, 6-Dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol.
- Dibromäthylen:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 211 u. f.
- cis-Dibromäthylen:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 231 u. f.
- trans-Dibromäthylen:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 231 u. f.
- ms-Dibrom- lin., m-benzotetraphenyl-difurfuran:** Darstellung desselben; Derivate. O. Dischendorfer. 62, 275 u. f.
- 2, 4-Dibrom-4, 6-dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoyl-benzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 276.
- 3, 9-Dibrom-4, 10-dibenzoylperylen:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- 2, 5-Dibrom-4, 6-dibenzoylresorcin:** Siehe 2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol.
- 2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 276.
- Dibrom- α -elemolsäure:** Darstellung derselben und Abspaltung von HBr. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 282.
- Dibrom- α -elemonsäure:** Darstellung derselben, Derivate. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 237 u. f.
- 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd:** Einwirkung von KOH auf denselben. G. Lock. 62, 185.
- 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure:** Bildung derselben. G. Lock. 62, 185.
- 3, 9-Dibromperylen:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- 2, 3-Dibromperylen:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 84.
- Dibutyl-diamino-perylen-3, 10-chinon:** Darstellung und Verküpfung desselben. K. Funke. 60, 356.
- 3, 5-Dichlor-2-acetotoluidid:** Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 345.
- Dichloracetyl-diamino-perylen-3, 10-chinon:** Darstellung und Verküpfung desselben. K. Funke. 60, 356—357.
- cis-Dichloräthylen:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. 230.
- trans-Dichloräthylen:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. 230.

- 2,4-Dichloranisol:** Bildung desselben. G. Lock. 62, 185.
- 2,5-Dichlor-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 336–337.
- 2,6-Dichlorbenzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 337.
- 3,5-Dichlorbenzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 337.
- Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 347.
- 3,5-Dichlor-benzaldehyd:** Darstellung desselben; Derivate. F. Asinger und G. Lock. 62, 345.
- 3,5-Dichlor-benzaldehyd-phenylhydrazon:** Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 346.
- 3,5-Dichlor-benzaldoxim:** Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 346.
- 3,5-Dichlor-benzoesäure:** Darstellung derselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 346.
- o-Dichlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 431, 435 u. 436.
- m-Dichlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 431, 435 u. 437.
- p-Dichlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 431, 435 u. 437.
- 3,5-Dichlor-benzylalkohol:** Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 347.
- 3,5-Dichlor-benzylchlorid:** Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 347.
- 2,6-Dichlor-4-brom-3-methoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben. G. Lock. 62, 194.
- 2,6-Dichlor-4-brom-3-methoxy-benzaldoxim:** Darstellung desselben. G. Lock. 62, 194.
- 3,9-Dichlor-4,10-diacetylperylene:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- 3,9-Dichlor-4,10-diacetylperylene:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- 3,5-Dichlor- α , β -dibrom-dihydro-zimtsäure:** Darstellung derselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 348.
- 3,9-Dichlor-4,10-dibutyrylperylene:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- 3,9-Dichlor-4,10-dipropionylperylene:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- 2,6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben; Derivate; Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 193–194.
- Dichloressigsäure:** Binäre Systeme mit Harnstoff und Urethan. N. A. Puschin und J. J. Rikovsky. 60, 441 u. f.
- 2,6-Dichlor-3-methoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben; Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 184.
- 3,9-Dichlorperylene:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- Dichlorperylene-3,9-chinon:** Darstellung desselben; Verküpfung, Oxydation. A. Zinke. 61, 9–10.
- Dichlorperylene-3,10-chinon:** Nitrierung desselben. K. Funke. 60, 358.
- Dichlorperylene-3,10-hydrochinondibenzoat:** Darstellung desselben. K. Funke. 60, 358.
- Di-(p-chlorphenoxy-)perylene-3,10-chinon:** Darstellung desselben. A. Zinke. 61, 6.
- 3,5-Dichlor-2-toluidin:** Darstellung desselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 345.
- 3,5-Dichlortoluol:** Darstellung desselben und Chlorierung. F. Asinger und G. Lock. 62, 345.
- 3,5-Dichlorzimtsäure:** Darstellung derselben. F. Asinger und G. Lock. 62, 348.

- Dicyan: Über die Einwirkung desselben auf die Trioxybenzole und auf einige Naphthole. G. Machek. 62, 195—205.
- Dicyan-2, 3-Dioxynaphthalin: Siehe 2, 3-Dioxynaphthalin-Dicyan.
- Dicyan-2, 7-Dioxynaphthalin: Siehe 2, 7-Dioxynaphthalin-Dicyan.
- Dicyan- β -Naphthol: Siehe β -Naphthol-Dicyan.
- Dicyan-Pyrogallol: Siehe Pyrogallol-Dicyan.
- 3, 9-Di-(diphenyl-oxymethyl-)perylene: Darstellung desselben. A. Zinke. 61, 13.
- Dihydro-i-bergapten: Darstellung desselben. F. Wessely und E. Nadler. 60, 143.
- Dihydro- α -elemolsäure: Darstellung und Oxydation derselben. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 280 u. f.
- Dihydro- α -elemolsäure: Bildung derselben aus Brom- α -elemolsäure. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 239.
- Dihydro- α -elemonsäure: Darstellung derselben; Oxim. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 284.
- Bildung derselben aus Brom- α -elemonsäure. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 240.
- Dihydro- α -elemonsäure-oxim: Gewinnung zweier isomerer Verbindungen. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 284—285.
- 2, 3-Dimethoxybenzonitril: Bildung desselben. G. Machek. 61, 95.
- β -5-(4, 6-Dimethoxy-cumaronyl-)propionsäure: Darstellung derselben. F. Wessely und E. Nadler. 60, 144.
- 3, 3-Dimethyl-2-acetylthio-indolenin: Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 400.
- 1, 3-Dimethylallen: Die Darstellung desselben und sein Ramanspektrum. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 86.
- Dimethylanilin: Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- Dimethyl-apigenin: Bildung desselben aus dem Dahlienfarbstoff. L. Schmid und L. Haschek. 62, 321.
- 3, 3-Dimethyl-2-benzoylthio-indolenin: Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 400.
- Dimethylderivat des Farbstoffes der gelben Dahlien: Darstellung desselben. L. Schmid und A. Seebald. 60, 46.
- Dimethyl-dioxy-xanthon: Bildung desselben aus Gyrophorsäure und Lecanorsäure. G. Koller. 61, 160.
- Dimethylfraxetin = 6, 7, 8-Trimethoxy-cumarin: Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 164.
- 3, 3-Dimethyl-indolenyl-2-methylthioäther: Darstellung desselben; Derivate. K. Brunner. 62, 398.
- 3, 3-Dimethyl-indolenyl-2-thioglykolsäure: Darstellung derselben. K. Brunner. 62, 399.
- 3, 3-Dimethyl-2-indolinon-5, 7-disulfosäure: Darstellung derselben; Salze. K. Brunner. 62, 385 u. f.
- 3, 3-Dimethylindolinon-5-mercaptan: Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 381.
- 3, 3-Dimethyl-indolinon-5-sulfochlorid: Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 379.
- 3, 3-Dimethylindolinon-5-sulfonamid: Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 380.
- 3, 3-Dimethyl-2-indolinon-5-sulfosäure: Darstellung derselben; Salze, Derivate. K. Brunner. 62, 376 u. f.
- 3, 3-Dimethylindolinon-5-thioglykolsäure: Darstellung derselben; Na-Salz. K. Brunner. 62, 381.
- 2, 7-Dimethyltetralon-1: Darstellung desselben; Semicarbazon; Einwirkung von CH_3MgJ . E. Späth und O. Hromatka. 60, 126—127.
- 2, 7-Dimethyl-tetralon-semicarbazon: Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 126—127.
- 3, 3-Dimethyl-2-thioindolinon: Darstellung desselben; Derivate. K. Brunner. 62, 395.
- α , α -Dinaphthyl: Über seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.

- Dinitro-5-äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 26.
- Dinitro-3(CO), 4-benzoylen-9-benzoyl-perylen:** Darstellung desselben. A. Pongratz und A. Zinke. 62, 176.
- 5, 7-Dinitro-3, 3-dimethyl-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 388.
- Dinitro-perylen-3, 9-chinon:** Darstellung desselben. A. Zinke. 61, 10.
- 1, 2, 4-Dinitrophenol:** Binäre Systeme desselben mit Harnstoff. N. A. Puschkin und M. Deželić. 60, 443.
- Dinitro-9-o-tolyl-9-oxy-fluoren:** Darstellung desselben. R. Weiß und E. Knapp. 61, 66.
- 2, 3-Dioxybenzonitril:** Darstellung desselben; Derivate. G. Machek. 61, 91 u. f.
- 2, 4-Dioxybenzophenon:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 271.
- 2, 4-Dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 282.
- 2, 6-Dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 274.
- Dioxy-dimethoxy-acetophenon:** Entstehung desselben. F. Wessely und F. Kallab. 60, 29.
- 5, 7-Dioxy-6, 4'-dimethoxyflavon:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Kallab. 60, 31.
- 1, 7-Dioxy-n-heptan:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 221.
- 1, 6-Dioxy-n-hexan:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 221.
- 2, 3-Dioxynaphthalin-Dicyan:** Darstellung der Molekülverbindung. G. Machek. 62, 203—204.
- 2, 7-Dioxynaphthalin-Dicyan:** Darstellung der Molekülverbindung. G. Machek. 62, 204.
- Dioxystearinsäure:** Gewinnung derselben aus den Inhaltsstoffen der Flechte *Alectoria ochroleuca* Ehrh. J. Klima. 62, 210.
- Dioxystearinsäure:** Isolierung derselben aus dem Pilze *Hydnum imbricatum* L. L. Lukacs und J. Zellner. 62, 216.
- Dioxy-i-violanthron:** Darstellung und Verküpfung desselben. A. Zinke. 61, 11.
- Di-phenoxy-perylen-3, 10-chinon:** Darstellung desselben und Verküpfung. A. Zinke. 61, 5.
- 1, 2-Diphenyl-5-acetoxy-cumaron:** Darstellung desselben. O. Dischendorfer. 62, 270.
- Diphenylacetyl-diamino-perylen-3, 10-chinon:** Darstellung und Verküpfung desselben. K. Funke. 60, 357.
- 1, 2-Diphenyläthan:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 235 u. f.
- 1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluoren:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Beller. 61, 145—146.
- 1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluorenon:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Beller. 61, 145—146.
- α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofuran:** Kondensation desselben mit Zimtsäureäthylester und Inden. R. Weiß und A. Beller. 61, 145—146.
- 1, 2-Diphenyl-5-benzoyloxy-cumaron:** Darstellung desselben. O. Dischendorfer. 62, 270.
- o-Diphenylenphthalid (Lacton der 9-Oxy-9-phenylfluoren-2'-carbonsäure):** Darstellung desselben; Reduktion. R. Weiß und E. Knapp. 61, 65—66.
- Diphenylmethan:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 235 u. f.
- 1, 4-Diphenyl-naphthalin:** Darstellung desselben; Nitrierung. R. Weiß und A. Abeles. 61, 167—168.
- 1, 4-Diphenyl-naphthalin-2-aldehyd:** Darstellung desselben; Oxim, Oxydation zur Säure. R. Weiß und A. Abeles. 61, 165 u. f.
- 1, 4-Diphenyl-naphthalin-2-aldoxim:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Abeles. 61, 166.
- 1, 4-Diphenyl-naphthalin-2-carbonsäure:** Darstellung derselben; Methylester, CO_2 -Abspaltung, HO_2 -Abspaltung. R. Weiß und A. Abeles. 61, 166 u. f.
- 1, 4-Diphenylnaphthalin-2-carbonsäure-methylester:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Abeles. 61, 167.

- 1, 4-Diphenyl-naphthalin-2, 3-dicarbonsäureanhydrid:** Darstellung desselben; Wasserabspaltung. R. Weiß und A. Abeles. 61, 165.
- 1, 4-Diphenyl-7-nitronaphthalin:** Darstellung desselben. R. Weiß und A. Abeles. 61, 168.
- 1, 4-Diphenyl-1, 4-oxido-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-2, 3-dicarbonsäureanhydrid:** Darstellung desselben; Wasserabspaltung. R. Weiß und A. Abeles. 61, 164.
- 1, 2-Diphenyl-5-oxy-cumaron:** Darstellung desselben; Derivate. O. Dischendorfer. 62, 269.
- Dipropionyl-diamino-perylen-3, 10-chinon:** Darstellung und Verküpfung desselben. K. Funke. 60, 355—356.
- Di-*i*-valeryl-diamino-perylen-3, 10-chinon:** Darstellung und Verküpfung desselben. K. Funke. 60, 356.
- 1, 12-Dodekamethylendicarbonsäure:** Darstellung desselben: Dimethylester. A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 109.
- 1, 12-Dodekamethylen-dicarbonsäure-dimethylester:** Darstellung desselben; Reduktion. A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 109 u. f.
- n*-Dodecan-1-brom-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester:** Darstellung desselben und Einwirkung von Kaliumcyanid. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 128.
- n*-Dodecan-1-cyan-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester:** Darstellung desselben und Verseifung. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 128—129.
- n*-Dodecan-1, 4, 4-tricarbonsäure:** Darstellung und Abspaltung von CO₂. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 129.

E.

- Eisen:** Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken desselben. H. Grubitsch. 60, 165—180.
- Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung desselben in neutraler Na₂SO₄-Lösung. W. J. Müller und W. Machu. 60, 359—385.
- Versuche über die Löslichkeit von Eisenelektroden in reinem schmelzflüssigem Aluminium. R. Kremann, E. J. Schwarz und S. Le Beau. 62, 57—60.
- Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Aluminium-Zinn-Legierungen, als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen. R. Kremann und L. Lämmermayr d. J. 62, 61—66.
- Eisen-Kieselgur-Katalysator:** Vergleich desselben mit dem Nickel-Kieselgur-Katalysator. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- Eisenbestimmung, mikroanalytische.** J. Donau. 60, 137.
- Eisenchlorid:** Über die Möglichkeit, die Rekristallisation des Silbers durch Anfärbung mit demselben zu verfolgen. E. Beutel und A. Kutzelnigg. 61, 189—198.
- Über einige Eigenschaften von Silberchloridschichten, die durch die Einwirkung desselben auf Silberoberflächen gebildet wurden. E. Beutel und A. Kutzelnigg. 61, 199—205.
- α -Elemolsäure:** Umwandlung derselben in die Verb. C₃₀H₄₆O₃ vom Schmp. 220°. M. Mladenović. 61, 367—368.
- α -Elemolsäure-methyläther:** Darstellung desselben, Derivate. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 234 u. f.
- α -Elemonsäure:** Reindarstellung derselben und Gewinnung von Derivaten. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 280 u. f.
- Darstellung derselben; Oxim. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 283.
- α -Elemonsäure-methyläther:** Darstellung desselben; Derivat. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 236 u. f.
- α -Elemonsäure-methyläther-oxim:** Darstellung desselben. H. Lieb und M. Mladenović. 62, 237.
- α -Elemonsäure-oxim:** Darstellung desselben. H. Lieb und M. Mladenović. 61, 283.
- Emulsion, kornlose:** Über das Verhalten einer solchen gegenüber α -Partikeln. M. Blau und H. Wambacher. 61, 99—106.

- Enzyme der Flechten:** G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 367—370.
- Ergosterin:** Isolierung desselben aus dem Pilze *Ganoderma lucidum* Leiß, L. Lukacs und J. Zellner. 62, 214.
- Erythrit:** Binäre Systeme desselben mit Mannit, Phenol, Resorcin, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Palmitinsäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Harnstoff, Urethan, *o*- und *p*-Phenylendiamin und Antimontribromid. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 431—437.
- Essigsäure:** Binäre Systeme mit Harnstoff und Urethan. N. A. Puschin und I. I. Rikovsky. 60, 439 u. f.
- Über die Veresterungsgeschwindigkeiten von Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, Butanol-2, Methylpropanol-1, Methylpropanol-2, Pentanol-1, Pentanol-2, Pentanol-3, Methyl-2-butanol-4, Octanol-1 und Octanol-2 in derselben. A. Kailan und R. Raff. 61, 125.
- Evernia prunastri:** Bereitung einer Enzymlösung aus der Pflanze. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 369.
- i*-Everninsäure:** Bildung derselben beim Abbau der Umbilikarsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 249.
- i*-Everninsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 250.
- i*-Everninsäure-methylester:** Bildung desselben aus Umbilikarsäure. G. Koller und G. Pfeiffer 62, 371.

F.

- Farbstoff der gelben Dahlien:** Isolierung und Eigenschaften desselben; Umwandlungen. L. Schmid und A. Seebald. 60, 40 u. f.
- d*-Fructose:** Über den Einfluß derselben auf das Leuchten von Leuchtbakterien. F. Fuhrmann. 60, 414 u. f.
- Fumarsäure-dlälthylester:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- Fumarsäure-dlmethylester:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 209 u. f.
- Furan-2, 3-dicarbonensäure:** Bildung derselben aus Isobergapten. F. Wessely und E. Nadler. 60, 143.

G.

- d*-Galaktose:** Über den Einfluß derselben auf das Leuchten der Leuchtbakterien. F. Fuhrmann. 60, 414 u. f.
- Ganoderma lucidum* Leiß:** Über die Inhaltsstoffe des Pilzes. L. Lukacs und J. Zellner. 62, 214 u. f.
- Glabratsäure:** Über die Identität derselben mit Lecanorsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 169—171.
- d*-Glucose:** Über den Einfluß derselben auf das Leuchten der Leuchtbakterien. F. Fuhrmann. 60, 414 u. f.
- Glycerin:** Über die Veresterung der Benzoe-, *n*-Valerian-, *i*-Valerian-, Capron- und Caprylsäure in demselben. A. Kailan und P. Ulicny. 61, 169 u. f.
- Glykolacetal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 326 u. f.
- Glykol-formal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 321 u. f.
- Gold:** Über die Stellung desselben in der Spannungsreihe der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen. L. Lämmernayr jun. und R. Kreermann. 61, 345—350.
- Goldamalgame:** Beiträge zur Kenntnis der galvanischen Spannungen und der Konstitution derselben. R. Kreermann und R. Baum. 61, 315—329.
- Goldlegierungen:** Die galvanischen Spannungen der ternären Gold-, Zinn-, Quecksilberlegierungen. F. Griengl und R. Baum. 61, 330—344.
- Gyrophorsäure:** Isolierung derselben aus *Umbilicaria postolata*; Acetylierung, partielle Hydrolyse. G. Koller. 61, 151 u. f.

H.

Harnstoff: Über die Verbindungen mit Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure-1, 2, 4-Dinitrophenol, Brenzcatechin. N. A. Puschin und I. I. Rikovsky. 60, 439 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 433.

Hefelipase: Die Eigenschaften derselben. G. Gorbach und H. Güntner. 61, 47—60.

Henriakontan: Isolierung desselben aus den Leinkrautblüten. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 18.

Heptamethylen-di-phthalimid: Bildung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 223.

Heracleum spondylium L.: Über die Inhaltsstoffe der Pflanze. E. Fraenkel und J. Zellner. 62, 206—208.

Hexachlorbenzol: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 434, 435 und 441.

Hexacyanokobaltsäure: Ihre Reaktionen mit Propanol-1. F. Hölzl, W. Brell und G. Schinko. 62, 349—358.

α -**n-Hexyladipinsäure:** Darstellung derselben und Umwandlung in das Amid. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 125—126.

α -**n-Hexyladipinsäure-amid:** Darstellung desselben und Umwandlung in das Halbamid. A. Franke, A. Kroupa, und S. Hadzidimitriu. 62, 126.

α -**n-Hexyladipinsäure-halbamid:** Darstellung desselben. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 126.

n-Hexylmalonester: Darstellung desselben und Umwandlung in *n*-Decan-1-brom-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 123.

Hydnum imbricatum L.: Über die Inhaltsstoffe des Pilzes. L. Lukacs und J. Zellner. 62, 216 u. f.

I.

β , β' -**Imino-dibuttersäure-diäthylester:** Bildung desselben. K. Morsch. 60, 55.

Inullin: Einwirkung von Tritylnatrium auf dasselbe in flüssigem Ammoniak. L. Schmid und R. Falke. 60, 295—304.

Isobergapten: Ermittlung seiner Konstitution. F. Wessely und E. Nadler. 60, 142.

K.

Kallumbestimmung, mikroanalytische: J. Donau. 60, 138.

Kallumbromid: Der Einfluß desselben auf die Lichtentwicklung von Photobacillus radians. F. Fuhrmann. 60, 97 u. f.

Kallumchlorid: Der Einfluß desselben auf die Lichtentwicklung von Photobacillus radians. F. Fuhrmann. 60, 92 u. f.

ε -**Keto-n-heptylsäure:** Darstellung derselben, Semicarbazon, Äthylester, Phenylhydrazon. A. Müller und P. Krauß. 61, 207 u. f.

ε -**Keto-n-heptylsäure-äthylester-semicarbazon:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 208.

ε -**Keto-n-heptylsäure-phenylhydrazon:** Darstellung desselben, Umwandlung in ε -Amino-heptylsäure. A. Müller und P. Krauß. 61, 208.

7-Keto-2-methyl-hexamethylenimin: Reduktion desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 215.

Kinetik, photochemische: Ableitung von Formeln für den Umsatz und die absorbierten Lichtenergien für eine photochemische Umlagerung. R. Wegscheider. 62, 101—112.

Klatschmohn (Papaver rhoeas): Über den Farbstoff desselben. L. Schmid und R. Huber. 60, 285—294.

Kobalt-Kieselgur-Katalysator: Vergleich desselben mit dem Nickel-Kieselgur-Katalysator. A. Kailan und O. Stüber. 62, 95 u. f.

Kresol: Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Flüssigkeitsgemischen durch dasselbe. M. Pestemer und O. Platten. 62, 152—159.

Kresol-Aceton-Kondensationsprodukte: Über die Struktur derselben. J. B. Niederl. 60, 150–160.

Kupfer: Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenen Aluminium-Kupfer-Legierungen. R. Kremann, E. J. Schwarz und S. Le Bean. 62, 48 u. f.

Kupfer-Beryllium-Legierung: Über die Schmelzflußelektrolyse einer solchen Legierung mit 10% Beryllium. L. Lämmermayer d. J. 62, 67–70.

Kupfer-Kieselgur-Katalysator: Vergleich desselben mit dem Nickel-Kieselgur-Katalysator. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90–100.

L.

Lacton der 9-Oxy-9-phenylfluoren-2'-carbonsäure: Siehe *o*-Diphenylenphthalid.

Lactose: Über den Einfluß derselben auf das Leuchten von Leuchtbakterien. F. Fuhrmann. 60, 421 u. f.

Lanthanoxyd: Sein Verhalten beim Erhitzen. G. Jantsch und E. Wiesenberg. 60, 1–7.

Lecanorsäure: Bildung derselben aus Umbilicarsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 248.

Leinkrautblüten: Die Konstitution des Farbstoffes derselben. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 8–25.

Leitvermögen: Über dasselbe binärer bzw. ternärer teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolytischen Komponente. M. Pestemer und O. Platten. 26, 152–159.

Leuchtbakterien: Über den Einfluß von Zuckern mit NaCl auf das Leuchten. F. Fuhrmann. 60, 414–430.

Lithium: Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 115.

M.

Maleinsäurediäthylester: Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrusch. 60, 209 u. f.

Maleinsäuredimethylester: Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrusch. 60, 209 u. f.

Maltose: Über den Einfluß derselben auf das Leuchten der Leuchtbakterien. F. Fuhrmann. 60, 421 u. f.

Mangan: Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 115.

Mannit: Isolierung desselben aus den Blüten des Leinkrautes. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 24.

— Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 431.

— Isolierung desselben aus dem Pilze *Ganoderma lucidum* Leiß. L. Lukacz und J. Zellner. 62, 215.

Mellithsäure: Bildung derselben aus Phenanthren-tetracarbonsäure-dianhydrid. A. Zinke. 61, 14.

Mellophansäure: Bildung derselben aus Sapotalin. E. Späth und O. Hromatka. 60, 124.

***p*-Methoxy-acetophenon:** Bildung desselben. L. Schmid und L. Haschek. 62, 321.

β -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure: Darstellung desselben. W. Knapp. 60, 200.

***p*-Methoxy-phenylessigsäure:** Bildung desselben beim Abbau der Pinastrinsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 168.

2-Methoxy-1, 8-phthaloylnaphthalin: Darstellung desselben. W. Knapp. 60, 201–202.

Methyläthyl-essigsäure-*p*-äthoxy-methyl-phenyl-hydrazid: Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 24.

Methyl-äthyl-essigsäure-*p*-äthoxy-phenyl-hydrazid: Darstellung desselben und Umwandlung in 5-Äthoxy-3-methyl-3-äthyl-indolinon. K. Brunner und H. Moser. 61, 19–20.

Methyl-äthyl-malonsäure-diäthylester: Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 17.

- Methylalkohol:** Die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und W. Haas. 60, 386 u. f.
— Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- Methylamin:** Die Einwirkung desselben auf Crotonsäureäthylester. K. Morsch. 60, 62 u. f.
- β -Methylamino-buttersäure:** Bildung derselben. K. Morsch. 60, 65.
- β -Methylamino-buttersäure-äthylester:** Gewinnung desselben. K. Morsch. 60, 63.
- β -Methylamino-buttersäure-methylamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 60, 63–64.
- p*-Methylaminophenol-äthyläther-hydrochlorid:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 21.
- p*-Methylaminophenol-äthyläther-pikrat:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 21.
- 2-Methyl-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 339.
- 3-Methylbenzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 340.
- 4-Methyl-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 342.
- Methylenbromid:** Anwendung der Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten auf dasselbe. F. Lechner. 61, 396.
- 2-Methyl-butanol-2:** Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 301 u. f.
- Methyl-2-butanol-4:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 129 u. f.
- 2-Methyl-butanol-4:** Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 296 u. f.
- Methyl-*i*-cyanat:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 87.
- Methylenchlorid:** Anwendung der Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten auf dasselbe. F. Lechner. 61, 395.
- Methylen-diphenyl-phenyl-methan-keton:** Darstellung desselben. R. Weiß und E. Knapp. 61, 66.
- Methylenjodid:** Anwendung der Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten auf dasselbe. F. Lechner. 61, 396.
- 2-Methyl-hexamethylenimin:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 215.
- 1-Methylmercapto-4-brom-2-benzoylnaphthalin-*o*-carbonsäure:** Darstellung derselben. W. Knapp. 60, 203.
- β -Methylmercaptonaphthalin-phthaloylsäure:** Darstellung derselben. W. Knapp. 60, 199.
- 2-Methylmercapto-1, 8-phthaloylnaphthalin:** Darstellung desselben. W. Knapp. 60, 200.
- p*-Methyl-nitrosaminophenol-äthyläther:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 21.
- Methyl-*i*-nitril:** Anwendung der Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten auf dasselbe. F. Lechner. 61, 293.
- Methylpropandiol-1:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 128 u. f.
— Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 293 u. f.
- Methyl-propanol-2:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 131 u. f.
- Mikroanalyse:** Über ein neues mikrogewichtsanalytisches Verfahren. J. Donau. 60, 129–140.
- 12-Molybdän-Germaniumsäure.** A. Brukl und B. Hahn. 60, 145–149.

N.

- Nachweis, spektrographischer:** Über den graphischen Nachweis kleinster Substanzmengen. W. Späth. 61, 107—115.
- Naphthalin:** Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97 u. f.
- β -Naphthol-dicyan:** Darstellung der Molekülverbindung. G. Machek. 62, 202.
- Natriumbromid:** Der Einfluß desselben auf die Lichtentwicklung von Photobacillus radians. F. Fuhrmann. 60, 85 u. f.
- Natriumchlorid:** Der Einfluß desselben auf die Lichtentwicklung von Photobacillus radians. F. Fuhrmann. 60, 80 u. f.
- Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator:** Vergleich desselben mit anderen nickelhaltigen Katalysatoren. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- Nickel-Ceroxyd-Katalysator:** Vergleich desselben mit anderen nickelhaltigen Katalysatoren. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- Nickel-Kieselgur-Katalysator:** Verwendung desselben zur Hydrierung organischer Verbindungen. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- Nickel-Lindenkohlen-Katalysator:** Vergleich desselben mit anderen nickelhaltigen Katalysatoren. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- Nickel-Talk-Katalysator:** Vergleich desselben mit anderen nickelhaltigen Katalysatoren. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- Nickel-Tierkohle-Katalysator:** Vergleich desselben mit anderen nickelhaltigen Katalysatoren. A. Kailan und O. Stüber. 62, 90—100.
- 2-Nitro-anthrachinon-1, 5-dicarbonsäure:** Bildung derselben aus 10-Nitroperylene-3, 9-chinon. K. Funke. 62, 26.
- 2-Nitro-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 338.
- 3-Nitro-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 339.
- 4-Nitro-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 339.
- o-Nitrobenzaldehyd:** Über die photochemische Umwandlung desselben. R. Wegscheider. 62, 113—118.
- Nitrobenzol:** Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97 u. f.
— Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- ms-Nitro-lin., m-benzotetraphenyldifurfuran:** Darstellung desselben. O. Dischendorfer. 62, 278.
- 2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 278.
- 2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dibenzoylresorcin:** Siehe 2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol.
- Nitro-dichlor-perylene-3, 10-chinon:** Darstellung desselben. K. Funke. 60, 358.
- 2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol:** Bildung desselben. O. Dischendorfer. 62, 279.
- 10-Nitroperylene-3, 9-chinon:** Darstellung, Oxydation und Reduktion desselben. K. Funke. 62, 20—21.
- Nitro-9-o-tolylfluoren:** Darstellung desselben. R. Weiß und E. Knapp. 61, 68.
- Nitro-9-o-tolyl-9-oxy-fluoren:** Darstellung desselben; Reduktion. R. Weiß und E. Knapp. 61, 67.

O.

- Obtusatsäure:** Feststellung der Identität mit Ramalsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 247.
- Octanol-1:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 127.
— Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 296 u. f.
- Octanol-2:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 131 u. f.

Octanol-2: Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 298 u. f.

α -**n-Octyl-adipinsäure:** Darstellung derselben und Umwandlung in das Amid und Halbamid. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 129—130.

α -**n-Octyl-adipinsäure-amid:** Darstellung desselben und Umwandlung in das Halbamid. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 130.

α -**n-Octyl-adipinsäure-halbamid:** Darstellung desselben. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 130.

α -**n-Octyl-malonsäure-diäthylester:** Darstellung desselben und Umwandlung in *n*-Dodecan-1-brom-4,4-dicarbonsäure-diäthylester. A. Franke, A. Kroupa und S. Hadzidimitriu. 62, 127—128.

Ölsäureäthylester: Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97 u. f.

Oxamidsaures Ammonium: Bildung desselben. K. Morsch. 60, 61.

1,5-Oxidodecan: Oxydation desselben. A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 115.

1,5-Oxidotetradecan: Darstellung desselben; Oxydation. A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 111 u. f.

***p*-Oxy-acetophenon:** Bildung desselben. L. Schmid und L. Haschek. 62, 320.

2-Oxy-3-acetyloxybenzonitril: Darstellung desselben. G. Machek. 61, 93.

***p*-Oxybenzoesäure:** Bildung derselben beim Abbau des Farbstoffes der gelben Dahlien. L. Schmid und A. Seebald. 60, 47—48.

2-Oxy-3-benzoyloxy-benzonitril: Darstellung desselben. G. Machek. 61, 94.

1-Oxy-4-brom-2-benzoylnaphthalin-*o*-carbonsäure: Darstellung derselben. W. Knapp. 60, 203—204.

1-Oxy-dibenzoyl-perylen: Darstellung desselben. A. Zinke. 61, 12.

β -5-(4-Oxy-6-methoxy-cumaronyl)-propionsäure: Darstellung derselben. F. Wessely und E. Nadler. 60, 143.

***p*-Oxyphenyllessigsäure:** Bildung derselben beim Abbau der Pinastrinsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 167.

2-Oxy-1,8-phthaloylnaphthalin: Darstellung desselben und Methylierung. W. Knapp. 60, 201.

2-Oxy-3,4,6-trimethoxy-acetophenon: Darstellung desselben und Umwandlungen. F. Wessely und F. Kallab. 60, 23.

P.

Palmitinsäure: Binäre Systeme derselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 433.

Papaver rhoeas: Siehe Klatschmohn.

Passivität: Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler Na_2SO_4 -Lösung. W. J. Müller und W. Machu. 60, 359—385.

— Über die Schwankungserscheinungen bei anodischer Passivierung. W. J. Müller. 62, 220—231.

Pentachlorbenzol: Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 434, 435 und 441.

***i*-Pentan:** Über das Ramanspektrum desselben. H. Kopper, R. Seka und K. W. F. Kohlrausch. 61, 401—403.

Pentanol-1: Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und R. Raff. 61, 127.

Pentanol-2: Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 130 u. f.

— Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 298 u. f.

Pentanol-3: Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 131.

Perjodatpotential: Perjodat-Jodat-Potential, Perjodatreaktionen. E. Abel und O. Smetana. 60, 181—188.

1,12-Perylenchinon: Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 75.

- Perylen-3, 9-chinon:** Chlorierung, Bromierung und Nitrierung desselben. A. Zinke. 61, 9—10.
- 3, 10-Perylenchinon:** Darstellung desselben. A. Zinke. 61, 1—3.
- 3, 10-Perylenchinon:** Seine Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 75.
- 3, 9-Perylendicarbonsäure:** Ihre Verbrennungswärme. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 71 u. f.
- Perylen-3, 9-dicarbonsäurechlorid:** Darstellung desselben. A. Pongratz, F. Griengl und J. Cecelsky. 62, 77.
- 3, 4, 9, 10-Perylendichinon:** Darstellung desselben aus 10-Nitroperylene-3, 9-chinon. K. Funke. 62, 21.
- Phenanthren-tetracarbonsäure-dianhydrid:** Abbau derselben zu Mellithsäure. A. Zinke. 61, 14.
- Phenol:** Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 432.
- Über die innere Reibung des Gemenges Phenol—Wasser. R. Kremann, F. Griengl und H. Schreiner. 62, 28—46.
- Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Flüssigkeitsgemischen durch dasselbe. M. Pestemer und O. Platten. 62, 152—159.
- β -Phenyl- β -amino-propionsäure:** Bildung derselben. K. Morsch. 61, 306 u. f.
- β -Phenyl- β -amino-propionsäure-äthylester:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 304 u. f.
- β -Phenyl- β -amino-propionsäure-amid:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 303.
- β -Phenyl- β -amino-propionsäure-amid, saures:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 305.
- β -Phenyl- β -amino-propionsäure-amid-oxalat:** Abscheidung desselben. K. Morsch. 61, 304.
- 2-Phenyl-3, 4-benzofluorenon:** Siehe 1, 2-Benzoylen-4-phenyl-naphthalin.
- o-Phenylendiamin:** Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 434.
- p-Phenylendiamin:** Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 434.
- Phenyllessigsäure:** Bildung derselben beim Abbau der Pinastrinsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 168.
- 9-Phenylfluoren-2'-carbonsäure:** Darstellung derselben; Methylester, Wasserabspaltung. R. Weiß und E. Knapp. 61, 66.
- 9-Phenylfluoren-2'-carbonsäure-methylester:** Darstellung desselben. R. Weiß und E. Knapp. 61, 66.
- 2-Phenyl-hexamethylenimin:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 218.
- β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure:** Bildung derselben. K. Morsch. 61, 311.
- β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure-äthylester:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 311.
- β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure-methylamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 309.
- β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure-methylamid-oxalat, saures:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 310.
- Photobacillus radians:** Der Einfluß von Na- und K-Chlorid und Bromid auf die Lichtentwicklung desselben. F. Fuhrmann. 60, 69—105.
- Photochemische Kinetik:** Ableitung von Formeln für den Umsatz und die absorbierten Lichtenergien für eine photochemische Umlagerung. R. Wegscheider. 62, 101—112.
- Photolyse-Modell:** Notiz zur Strömungskinetik. E. Abel und H. Schmid. 61, 361—364.
- 1-Phthalimido-7-brom-n-heptan:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 222.
- 1-Phthalimido-6-brom-n-hexan:** Darstellung desselben. A. Müller und P. Krauß. 61, 221.
- Pikrat der Verbindung $C_{14}H_{16}$:** O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 297.
- Pimpinella saxifraga:** Über die Inhaltsstoffe der Wurzel der Pflanze. F. Wesely und E. Nadler. 60, 141—144.

- Pinakonacetal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 339–340.
- Pinastrinsäure:** Über die Konstitution derselben, Methylester. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 163 u. f.
- Pinastrinsäure-methyläther:** Darstellung desselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 163.
- Platinchloriddoppelsalz der β -Aminobuttersäure:** Darstellung desselben. K. Morsch. 60, 58.
- Platinchloriddoppelsalz des β -Aminobuttersäureamids:** Darstellung desselben. K. Morsch. 60, 56.
- Propandiol (1, 2)-acetal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 331 u. f.
- Propandiol (1, 3)-acetal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 335 u. f.
- Propandiol (1, 3)-acetonal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 338.
- Propandiol (1, 3)-formal:** Darstellung und Geschwindigkeit der Hydrolyse desselben. R. Leutner. 60, 333 u. f.
- Propanol-1:** Siehe auch *n*-Propylalkohol.
— Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 125 u. f.
— Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 294 u. f.
- Propanol-2:** Über die Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Essigsäure. A. Kailan und R. Raff. 61, 129 u. f.
— Veresterungsgeschwindigkeit desselben in Ameisensäure. A. Kailan und N. H. Friedmann. 62, 297 u. f.
- prim., *n*-Propoxonium-hexacyanokobaltiat.** F. Hölzl, W. Brell und G. Schinko. 62, 349 u. f.
- sek., *n*-Propoxonium-hexacyanokobaltiat.** F. Hölzl, W. Brell und G. Schinko. 62, 349 u. f.
- tert., *n*-Propoxonium-hexacyanokobaltiat:** Darstellung desselben. F. Hölzl, W. Brell und G. Schinko. 62, 349 u. f.
- Propylalkohol:** Siehe auch Propanol.
- n*-Propylalkohol:** Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- i*-Propylalkohol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
— Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- i*-Propylamin:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- i*-Propylbromid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- i*-Propylchlorid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- i*-Propylisocyanat:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 88.
- i*-Propyljodid:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- i*-Propylmercaptan:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 376 u. f.
- Pyrogallol-Dicyan:** Darstellung der Molekülverbindung. G. Machek. 62, 201.

Q.

- Quecksilber:** Die galvanischen Spannungen der ternären Gold-, Zinn-, Quecksilberlegierungen. F. Griengl und R. Baum. 61, 330–344.

R.

- Ramalsäure:** Gewinnung derselben; Darstellung von Derivaten und Aufspaltung. G. Koller. 61, 289 u. f.
 — Feststellung der Identität mit Obtusatsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 251.
- Ramaneffekt:** Über die möglichen Kraftverteilungen im mechanischen Modell eines dreiatomigen Moleküls. M. Radakovic. 60, 239–252.
 — Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten. F. Lechner. 61, 385–396.
- Resorein:** Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 432.
- Rhizoninsäure:** Gewinnung derselben aus Ramalsäure, Methylierung. G. Koller. 61, 291.
- Rhizoninsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller. 61, 291.
 — Bildung desselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 251.
- Ricnolsäure-äthylester:** Über die Hydrierungsgeschwindigkeit desselben. A. Kailan und O. Stüber. 62, 97 u. f.

S.

- Saccharase:** Die Ultraviolett-Inaktivierung derselben in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und dem Ozon. G. Gorbach und H. Pick. 61, 29–38.
 — Die Nachinaktivierung bestrahlter Lösungen derselben und der Einfluß zugesetzten Tryptophans und Hefegummis. G. Gorbach und D. Kimovec. 61, 39–46.
- Saccharose:** Über den Einfluß derselben auf das Leuchten von Leuchtbakterien. F. Fuhrmann. 60, 421 u. f.
- Sapogenin:** Über die Dehydrierung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 121 u. f.
- Sapotalin:** Darstellung desselben und Identifizierung als 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin. E. Späth und O. Hromatka. 60, 121 u. f.
 — Bildung desselben bei der Dehydrierung der Amyrine. O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 297.
- Sapotalinpikrat:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 121.
- Sapotalinstyphnat:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 122.
- Schwefelsäurebestimmung, mikroanalytische.** J. Donau. 60, 138.
- Silber:** Über die Möglichkeit, die Rekrystallisation desselben durch Anfärbung mit Eisenchlorid zu verfolgen. E. Beutel und A. Kutzelnigg. 61, 189–198.
- Silberchlorid:** Über einige Eigenschaften von Silberchloridschichten, die durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Silberoberflächen gebildet wurden. E. Beutel und A. Kutzelnigg. 61, 199–205.
- Silbersalz der Thapsiasäure:** Darstellung desselben. L. Schmid und E. Kotter. 60, 316.
- Skutellarein:** Bildung desselben aus dem Farbstoff der Leinkrautblüten. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 19–20.
- cis-Stilben:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 233 u. f.
- trans-Stilben:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 232 u. f.
- Strömungskinetik:** Photolysemodell. E. Abel und H. Schmid. 61, 361–364.
- Strontium:** Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 115.
- Styphnat der Verbindung C₁₄H₁₆.** O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 297.

T.

- Tellur:** Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 115.
- 2, 3, 4, 5-Tetraacetoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 162.
- 1, 2, 3, 4-Tetraacetoxy-benzol:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 161.
- Tetraacetyl-gyrophorsäure:** Darstellung derselben, Methylierung. G. Koller. 61, 151 u. f.
- Tetraacetyl-gyrophorsäure-methylester:** Darstellung desselben und Synthese aus Diacetyl-lecanorsäure-methylester und Diacetyl-orsellinsäurechlorid. G. Koller. 61, 152 u. 157.
- Tetraacetylskutellarein:** Darstellung desselben aus dem Farbstoff der Leinkrautblüten. W. Schmid und W. Rumpel. 60, 21.
— Darstellung desselben. F. Wessely und F. Kallab. 60, 31.
- 1, 2, 3, 4-Tetrachlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 433, 435 u. 439.
- 1, 2, 3, 5-Tetrachlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 433, 435 u. 440.
- 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 434, 435 u. 440.
- 1, 14-Tetradecandiol:** Darstellung desselben, Einwirkung von H_2SO_4 . A. Franke, A. Kroupa und Th. Panzer. 60, 110 u. f.
- 5, 7, 8, 4'-Tetramethoxy-flavon:** Darstellung desselben, Verseifung. F. Wessely und F. Kallab. 60, 29–31.
- Tetramethylskutellarein:** Bildung desselben aus dem Verseifungsprodukt des 5, 7, 8, 4'-Tetramethoxyflavons. F. Wessely und F. Kallab. 60, 30–31.
- Tetranitro-lin., m-benzotetraphenyl-difurfuran:** Darstellung desselben. O. Dischendorfer. 62, 281.
- 2, 3, 4, 5-Tetraoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 161.
- 1, 2, 3, 4-Tetraoxybenzol:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 160.
- Tetraoxystearinsäure:** Gewinnung derselben aus den Inhaltsstoffen der Flechte *Alectoria ochroleuca* Ehrh. J. Klima. 62, 210.
- Thallium:** Über den spektrographischen Nachweis kleinster Mengen desselben. W. Späth. 61, 115.
- Thapsiasäure:** Isolierung derselben aus den Königskerzenblüten; Derivate. L. Schmid und E. Kotter. 60, 310 u. f.
- Thapsiasäure-anhydrid:** Darstellung desselben. L. Schmid und E. Kotter. 60, 315.
- Thapsiasäure-diäthylester:** Darstellung desselben. L. Schmid und E. Kotter. 60, 315.
- Thapsiasäure-dimethylester:** Darstellung desselben. L. Schmid und E. Kotter. 60, 314.
- Tolan:** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 232 u. f.
- Toluol:** Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- o-Toluylsäure:** Über die Veresterung derselben in Äthylalkohol. A. Kailan und P. Ulieny. 61, 183.
- m-Toluylsäure:** Über die Veresterung derselben in Äthylalkohol. A. Kailan und P. Ulieny. 61, 186.
- p-Toluylsäure:** Über die Veresterung derselben in Äthylalkohol. A. Kailan und P. Ulieny. 61, 186.
- 9-o-Tolyl-9-acetyloxy-fluoren:** Darstellung desselben. R. Weiß und E. Knapp. 61, 65.
- β -p-Tolyl-äthylbromid:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 125.
- β -p-Tolyläthyl-methyl-malonsäure:** Darstellung derselben und Abspaltung von CO_2 . E. Späth und O. Hromatka. 60, 125–126.

- β -*p*-Tolyl-äthyl-methyl-malonsäure-diäthylester:** Darstellung desselben und Verseifung. E. Späth und O. Hromatka. 60, 125.
- 9-*o*-Tolyl-fluoren:** Darstellung desselben; Nitrierung. R. Weiß und E. Knapp. 61, 68.
- γ -*p*-Tolyl- α -methyl-buttersäure:** Darstellung derselben; Amid; Ringschluß. E. Späth und O. Hromatka. 60, 126.
- γ -*p*-Tolyl- α -methyl-buttersäureamid:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 126.
- 9-*o*-Tolyl-9-oxy-fluoren:** Darstellung desselben; Acetylderivat, Nitrierung, Oxydation. R. Weiß und E. Knapp. 61, 64 u. f.
- 6, 7, 8-Triacetoxy-cumarin:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 162.
- Triacetyl-apigenin:** Bildung desselben aus dem Dahlienfarbstoff. L. Schmid und L. Haschek. 62, 321.
- Triacetyl-glabratsäure:** Darstellung derselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 170.
- Triacetyl-glabratsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 171.
- Triacetyl-lecanorsäure:** Darstellung derselben, Methylierung. G. Koller. 61, 153.
- Triacetyl-lecanorsäure-methylester:** Darstellung desselben; teilweise Entacetylierung. G. Koller. 61, 153 u. f.
- Triacetyl-umbilikarsäure:** Darstellung derselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 247.
- Triacetyl-umbilikarsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 247.
- Tribenzalmanit:** Darstellung desselben. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 24.
- Tribromhydrin:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 83.
- 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd:** Darstellung desselben und Einwirkung von KOH. G. Lock. 62, 186.
- 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzoesäure:** Darstellung derselben. G. Lock. 62, 186.
- 2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 338.
- 1, 2, 3-Trichlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 431, 435 u. 438.
- 1, 2, 4-Trichlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 433, 435 u. 439.
- 1, 3, 5-Trichlorbenzol:** Über das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 61, 432, 435 u. 438.
- Trichloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 432.
— Binäre Systeme derselben mit Urethan. N. A. Puschin und I. I. Rikovsky. 60, 446.
- 2, 4, 6-Trichlor-3-methoxy-benzaldehyd:** Einwirkung von KOH auf denselben. G. Lock. 62, 185.
- Trimellithsäure:** Bildung derselben aus Sapotalin. E. Späth und O. Hromatka. 60, 125.
- 6, 7, 8-Trimethoxy-cumarin:** Siehe Dimethylfraxetin.
- Trimethyl-acetyl-skutellarein:** Bildung desselben aus dem Farbstoff der Leinkrautblüten. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 24.
- 2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid:** Über seine Verseifungsgeschwindigkeit. F. Asinger und G. Lock. 62, 341.
- 1, 2, 7-Trimethyl-3, 4-dihydronaphthalin:** Darstellung desselben und Dehydrierung. E. Späth und O. Hromatka. 60, 127.
- 1, 3, 3-Trimethyl-indolnon-sulfosäure:** Darstellung derselben; Salze. K. Brunner. 62, 390 u. f.
- 3, 3, 7-Trimethyl-indolnon-sulfosäure:** Darstellung derselben; Salze. K. Brunner. 62, 393.
- 3, 3, 5-Trimethyl-indolenyl-2-thioglykolsäure:** Darstellung derselben. K. Brunner. 62, 403.

- 3, 3, 7-Trimethyl-indolenyl-2-thioglykolsäure:** Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 401.
- 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin:** Darstellung desselben und Identifizierung mit Sapotalin; Derivate. E. Späth und O. Hromatka. 60, 127–128.
- 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin-pikrat:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 127.
- 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin-trinitro-m-kresolat:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 128.
- 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin-styphnat:** Darstellung desselben. E. Späth und O. Hromatka. 60, 128.
- Trimethylskutellarein:** Bildung desselben aus dem Farbstoff der Leinkrautblüten. L. Schmid und W. Rumpel. 60, 22–23.
- 3, 3, 5-Trimethyl-2-thioindolinon:** Darstellung desselben; Derivate. K. Brunner. 62, 402.
- 3, 3, 6-Trimethyl-thio-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 403.
- 3, 3, 7-Trimethyl-2-thio-indolinon:** Darstellung desselben. K. Brunner. 62, 401.
- Trimethyl-umbilikarsäure-methylester:** Darstellung desselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 248.
- 6, 7, 8-Trioxo-cumarin:** Darstellung desselben. F. Wessely und F. Lechner. 60, 163.
- 1, 2, 4-Triphenylnaphthalin-3-carbonsäure-äthylester:** Darstellung desselben, Umwandlung in 1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluoren und 1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluorenon. R. Weiß und A. Beller. 61, 145.
- Turbulenzreibung:** Versuche über Zusammenhänge von Turbulenzreibung und Konstitution von Flüssigkeiten. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 131–151.

U.

- Umbilicaria deusta:** Bereitung einer Enzymlösung aus der Pflanze. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 367 u. f.
- Umbilicaria pustulata:** Bereitung einer Enzymlösung aus der Pflanze. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 367 u. f.
- Umbilikarsäure:** Über die Konstitution derselben; Abbau, Derivate. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 246 u. f.
- Alkoholyse derselben. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 370 u. f.
- Urethan:** Binäre Systeme desselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 434.
- Binäre Systeme desselben mit Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure. N. A. Puschin und I. I. Rikovsky. 60, 445 u. f.

V.

- Valenzkraftsystem:** Theorie desselben mit drei Massenpunkten. Studien zum Ramaneffekt. XX. Mitteilung. F. Lechner. 61, 385–396.
- n-Valeriansäure:** Über die Veresterung desselben in Glycerin. A. Kailan und P. Ulicny. 61, 175.
- i-Valeriansäure:** Über die Veresterung desselben in Glycerin. A. Kailan und P. Ulicny. 61, 176.
- n-Valeriansäure-p-äthoxy-methyl-phenyl-hydrazid:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 23.
- i-Valeriansäure-p-äthoxy-methyl-phenyl-hydrazid:** Darstellung desselben. K. Brunner und H. Moser. 61, 23–24.
- Valeriansäure-p-äthoxy-phenylhydrazid:** Darstellung desselben, Umwandlung in 5-Äthoxy-3-n-propyl-2-indolinon. K. Brunner und H. Moser. 61, 17 u. f.
- Veratrol:** Bildung desselben aus 2, 3-Dioxybenzonitril. G. Machek. 61, 95.
- Verbindung $C_8H_6O_2N_2$:** Erhalten aus Resorcin und Dicyan. G. Machek. 61, 96.
- Erhalten aus Hydrochinon und Dicyan. G. Machek. 61, 97.
- Verbindung $C_9H_9O_2N_6Co_2$:** Erhalten aus Hexacyanokobaltisäure. F. Hölzl, W. Brell und G. Schinko. 62, 357.
- Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N_8Co$:** Erhalten aus Hexacyanokobaltisäure. F. Hölzl, W. Brell und G. Schinko. 62, 356.

- Verbindung $C_{12}H_{14}O$ (Naphthol):** Erhalten durch Dehydrierung der Amyrine. O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 298.
- Verbindung $C_{14}H_{16}$:** Erhalten bei der Dehydrierung der Amyrine. O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 297.
- Verbindung $C_{15}H_{11}O_4Cl$:** Erhalten aus Klatschmohn. L. Schmid und R. Huber. 60, 289 u. f.
- Verbindung $C_{18}H_{18}O_7$:** Erhalten aus Umbilikarsäure. G. Koller und G. Pfeiffer. 62, 371.
- Verbindung $C_{20}H_{19}O_7N_3$:** Pikrat der Verbindung $C_{14}H_{16}$. O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 297.
- Verbindung $C_{20}H_{19}O_8N_3$:** Styphnat der Verbindung $C_{14}H_{16}$. O. Brunner, H. Hofer und R. Stein. 61, 297.
- Verbindung $C_{22}H_{16}O_2$:** Erhalten aus α, α' -Diphenyl- β, β' -benzofuran und Acrolein. R. Weiß und A. Abeles. 61, 166.
- Verbindung $C_{26}H_{29}O_{13}Cl \cdot 2H_2O$:** Erhalten aus Klatschmohn. L. Schmid und R. Huber. 60, 287 u. f.
- Verbindung $C_{30}H_{62}$:** Isolierung derselben aus der Flechte *Alectoria ochroleuca* Ehrh. J. Klima. 62, 209.
- Verbindung $C_{30}H_{46}O_3$:** Erhalten aus α -Elemolsäure. M. Mladenović. 61, 367–368.
- Verbindung $C_{40}H_{20}O_3$:** Erhalten aus Dichlor-perylen-3,10-chinon und β -Naphthol. A. Zinke. 61, 7.
- Verzinken:** Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken von Eisen. H. Grubitsch. 60, 165–180.
- Vinyläthylcarbinol:** Das Ramanspektrum desselben. H. Kopper und A. Pongratz. 62, 85.

W.

- Wasser:** Über die innere Reibung des Gemisches Phenol–Wasser. R. Kreman, F. Griengl und H. Schreiner. 62, 28–46.

X.

- Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3', 1 : 2 : 3$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3', 1 : 2 : 4$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3, 1 : 2 : 5$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3, 1 : 2 : 6$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 261 u. f.
- Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3, 1 : 3 : 4$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylenol ($OH : CH_3 : CH_3, 1 : 3 : 5$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 261 u. f.
- Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3, 1 : 2 : 3$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3, 1 : 2 : 4$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3, 1 : 2 : 4$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3, 1 : 2 : 6$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 261 u. f.
- Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3, 1 : 3 : 4$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 262 u. f.
- Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3, 1 : 3 : 5$):** Das Ramanspektrum desselben. A. Dadiou, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch. 60, 261.
- m-Xylol:** Über die innere Reibung desselben. F. Griengl, O. Kofler und M. Radda. 62, 138 u. f.
- o-Xylylen-1,8-naphthallin:** Darstellung desselben. W. Knapp. 60, 204.

Z.

- Zimtsäure:** Binäre Systeme derselben mit Erythrit. N. A. Puschin und M. Deželić. 60, 433.
- Zimtsäureäthylester:** Die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin auf denselben. K. Morsch. 61, 299–313.
- Zimtsäureamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 303.
- Zimtsäureamid-oxalat:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 305.
- Zimtsäure-diäthylamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 313.
- Zimtsäure-methylamid:** Bildung desselben. K. Morsch. 61, 309.
- Zinkoxyd:** Zur Kenntnis der Fluoreszenz desselben. E. Beutel und A. Kutzelnigg. 61, 69–86.
- Zinn:** Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenen Aluminium-Zinn-Legierungen. R. Kremann, E. J. Schwarz und S. Le Beau. 62, 51 u. f.
- Zinn-Aluminium-Legierungen:** Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Zinn-Aluminium-Legierungen, als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen. R. Kremann und L. Lämmermayr d. J. 62, 61–66.
- Zinnlegierungen:** Die galvanischen Spannungen der ternären Gold-, Zinn- und Quecksilberlegierungen. F. Griengl und R. Baum. 61, 330–344.

Formelregister.

C₁-Gruppe.

CHN	Cyanwasserstoff
CHCl ₃	Chloroform
CH ₂ O ₂	Ameisensäure
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
CH ₂ Br ₂	Methylenbromid
CH ₂ J ₂	Methylenjodid
CH ₄ O	Methylalkohol
CH ₅ N	Methylamin
CH ₄ ON ₂	Harnstoff

C₂-Gruppe.

C ₂ N ₂	Dicyan
C ₂ H ₂ Cl ₂	cis-Dichlor-äthylen
C ₂ H ₂ Cl ₂	trans-Dichlor-äthylen
C ₂ H ₂ Br ₂	cis-Dibromäthylen
C ₂ H ₂ Br ₂	trans-Dibromäthylen
C ₂ H ₃ N	Acetonitril
C ₂ H ₃ N	Methylisonitril
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure
C ₂ H ₆ O	Äthylalkohol
C ₂ HO ₂ Cl ₃	Trichloressigsäure
C ₂ H ₂ O ₂ Cl ₂	Dichloressigsäure
C ₂ H ₃ ON	Methylisocyanat
C ₂ H ₃ O ₂ Cl	Chloressigsäure
C ₂ H ₆ O ₃ N ₂	Oxamidsäures Ammonium

C₃-Gruppe.

C ₃ H ₄	Allen
C ₃ H ₄ Br ₂	2, 3-Dibrompropylen
C ₃ H ₅ Br ₃	Tribromhydrin
C ₃ H ₆ O	Aceton
C ₃ H ₆ O ₂	Glykol-formal
C ₃ H ₇ Cl	<i>i</i> -Propylchlorid
C ₃ H ₇ Br	<i>i</i> -Propylbromid
C ₃ H ₇ J	<i>i</i> -Propyljodid
C ₃ H ₈ O	Propanol-1, Propylalkohol
C ₃ H ₈ O	Propanol-2, <i>i</i> -Propylalkohol
C ₃ H ₈ O ₃	Glycerin
C ₃ H ₈ S	<i>i</i> -Propylmercaptan
C ₃ H ₉ N	<i>i</i> -Propylamin
C ₃ H ₅ ON	Äthylisocyanat
C ₃ H ₇ O ₂ N	Urethan

C₄-Gruppe.

C ₄ H ₆ O ₂	Crotonsäure
C ₄ H ₆ O ₂	<i>i</i> -Crotonsäure
C ₄ H ₆ O ₄	Bernsteinsäure
C ₄ H ₈ O ₂	<i>i</i> -Buttersäure
C ₄ H ₈ O ₂	Glykol-acetal
C ₄ H ₈ O ₂	Propandiol (1, 3)-formal
C ₄ H ₉ Cl	sek. Butylchlorid
C ₄ H ₉ Cl	tert. Butylchlorid
C ₄ H ₉ Br	sek. Butylbromid
C ₄ H ₉ Br	tert. Butylbromid

C ₄ H ₉ J	sek. Butyljodid
C ₄ H ₉ J	tert. Butyljodid
C ₄ H ₁₀ O	Butanol-1, prim. Butylalkohol
C ₄ H ₁₀ O	Methylpropanol-1
C ₄ H ₁₀ O	Butanol-2, sek. Butylalkohol
C ₄ H ₁₀ O	Methylpropanol-2, tert. Butylalkohol
C ₄ H ₁₀ O ₄	Erythrit
C ₄ H ₁₀ S	<i>i</i> -Butylmercaptan
C ₄ H ₁₁ N	<i>i</i> -Butylamin
C ₄ H ₁₁ N	Diäthylamin
C ₄ H ₅ O ₂ Cl	β -Chlorcrotonsäure
C ₄ H ₅ O ₂ Cl	β -Chlor- <i>i</i> -crotonsäure
C ₄ H ₇ ON	Crotonsäureamid
C ₄ H ₇ ON	<i>i</i> -Propylisocyanat
C ₄ H ₉ O ₂ N	β -Aminobuttersäure
C ₄ H ₉ O ₂ N	<i>i</i> -Butylnitrit
C ₄ H ₉ O ₃ N	<i>i</i> -Butylnitrat
C ₄ H ₁₀ ON ₂	β -Aminobuttersäureamid

C₅-Gruppe.

C ₅ H ₈	Äthylallen
C ₅ H ₈	1, 3-Dimethylallen
C ₅ H ₁₂	<i>i</i> -Pentan
C ₅ H ₈ O ₂	Crotonsäure-methylester
C ₅ H ₈ O ₂	<i>i</i> -Crotonsäure-methylester
C ₅ H ₁₀ O	Vinyläthylcarbinol
C ₅ H ₁₀ O ₂	Glykolacetonal
C ₅ H ₁₀ O ₂	Propandiol (1, 2)-acetal
C ₅ H ₁₀ O ₂	Propandiol (1, 3)-acetal
C ₅ H ₁₀ O ₂	<i>n</i> -Valeriansäure
C ₅ H ₁₀ O ₂	<i>i</i> -Valeriansäure
C ₅ H ₁₁ Cl	<i>n</i> -Amylchlorid
C ₅ H ₁₁ Cl	<i>i</i> -Amylchlorid
C ₅ H ₁₁ Cl	tert. Amylchlorid
C ₅ H ₁₁ Br	<i>n</i> -Amylbromid
C ₅ H ₁₁ Br	<i>i</i> -Amylbromid
C ₅ H ₁₁ Br	tert. Amylbromid
C ₅ H ₁₁ J	<i>n</i> -Amyljodid
C ₅ H ₁₁ J	<i>i</i> -Amyljodid
C ₅ H ₁₁ J	tert. Amyljodid
C ₅ H ₁₂ O	Pentanol-1, <i>n</i> -Amylalkohol
C ₅ H ₁₂ O	Methyl-2-butanol-4, <i>i</i> -Amylalkohol
C ₅ H ₁₂ O	Methyl-2-butanol-2, tert. Amylalkohol
C ₅ H ₁₂ O	Pentanol-2
C ₅ H ₁₂ O	Pentanol-3
C ₅ H ₁₂ S	<i>n</i> -Amylmercaptan
C ₅ H ₁₂ S	<i>i</i> -Amylmercaptan
C ₅ H ₁₃ N	<i>n</i> -Amylamin
C ₅ H ₁₃ N	<i>i</i> -Amylamin
C ₅ H ₁₁ O ₂ N · H ₂ O	β -Methylamino-buttersäure

C₆-Gruppe.

C ₆ H ₆	Benzol
C ₆ Cl ₆	Hexachlorbenzol
C ₆ HCl ₅	Pentachlorbenzol
C ₆ H ₂ Cl ₄	1, 2, 3, 4-Tetrachlorbenzol
C ₆ H ₂ Cl ₄	1, 2, 3, 5-Tetrachlorbenzol
C ₆ H ₂ Cl ₄	1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol
C ₆ H ₃ Cl ₃	1, 2, 3-Trichlorbenzol
C ₆ H ₃ Cl ₃	1, 2, 4-Trichlorbenzol
C ₆ H ₃ Cl ₃	1, 3, 5-Trichlorbenzol

C ₆ H ₄ O ₅	Furan-2, 3-dicarbonsäure
C ₆ H ₄ Cl ₂	<i>o</i> -Dichlorbenzol
C ₆ H ₄ Cl ₂	<i>m</i> -Dichlorbenzol
C ₆ H ₄ Cl ₂	<i>p</i> -Dichlorbenzol
C ₆ H ₅ Cl	Chlorbenzol
C ₆ H ₆ O	Phenol
C ₆ H ₆ O ₂	Brenzcatechin
C ₆ H ₆ O ₂	Resorcin
C ₆ H ₆ O ₄	1, 2, 3, 4-Tetraoxybenzol
C ₆ H ₇ N	Anilin
C ₆ H ₈ O ₄	Fumarsäure-dimethylester
C ₆ H ₈ O ₄	Maleinsäure-dimethylester
C ₆ H ₈ N ₂	<i>o</i> -Phenylendiamin
C ₆ H ₈ N ₂	<i>p</i> -Phenylendiamin
C ₆ H ₁₀ O ₂	Crotonsäureäthylester
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Inulin
C ₆ H ₁₂ O ₂	Capronsäure
C ₆ H ₁₂ O ₂	Propandiol (1, 3)-acetonol
C ₆ H ₁₂ O ₂	Butandiol (1, 4)-acetal
C ₆ H ₁₂ O ₆	<i>d</i> -Galactose
C ₆ H ₁₂ O ₆	<i>d</i> -Glucose
C ₆ H ₁₂ O ₆	<i>d</i> -Fructose
C ₆ H ₁₄ O ₂	1, 6-Dioxy- <i>n</i> -hexan
C ₆ H ₁₄ O ₆	Mannit
C ₆ H ₅ N ₆ Co	Hexacyanokobaltisäure
C ₆ H ₅ O ₂ N	Nitrobenzol
C ₆ H ₁₃ O ₂ N	β -Aminobuttersäureäthylester
C ₆ H ₁₄ ON ₂	β -Methylamino-buttersäure-methylamid
C ₆ H ₁₅ NBr ₂	6-Brom- <i>n</i> -hexylamin-hydrobromid

C₇-Gruppe.

C ₇ H ₈	Toluol
C ₇ H ₃ Cl ₅	2, 3, 6-Trichlor-benzalchlorid
C ₇ H ₄ Cl ₄	2, 5-Dichlorbenzalchlorid
C ₇ H ₄ Cl ₄	2, 6-Dichlorbenzalchlorid
C ₇ H ₄ Cl ₄	3, 5-Dichlorbenzalchlorid
C ₇ H ₅ Cl ₃	2-Chlorbenzalchlorid
C ₇ H ₅ Cl ₃	3-Chlorbenzalchlorid
C ₇ H ₅ Cl ₃	4-Chlorbenzalchlorid
C ₇ H ₅ Cl ₃	3, 5-Dichlor-benzylchlorid
C ₇ H ₆ O ₂	Benzoessäure
C ₇ H ₆ O ₃	<i>p</i> -Oxybenzoessäure
C ₇ H ₆ O ₅	2, 3, 4, 5-Tetraoxybenzaldehyd
C ₇ H ₆ Cl ₂	Benzalchlorid
C ₇ H ₆ Cl ₂	3, 5-Dichlortoluol
C ₇ H ₈ O	Benzylalkohol
C ₇ H ₈ O	Kresol
C ₇ H ₁₂ O	ϵ -Keto- <i>n</i> -heptylsäure
C ₇ H ₁₅ N	α -Äthylpiperidin
C ₇ H ₁₅ N	2-Methyl-hexamethylenimin
C ₇ H ₁₆ O ₂	1, 7-Dioxy- <i>n</i> -heptan
C ₇ H ₄ OCl ₃	3, 5-Dichlorbenzaldehyd
C ₇ H ₄ O ₂ Cl ₂	3, 5-Dichlor-benzoessäure
C ₇ H ₅ O ₂ N	2, 3-Dioxy-benzonitril
C ₇ H ₅ O ₃ N	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd
C ₇ H ₆ OCl ₂	2, 4-Dichloranisol
C ₇ H ₆ OCl ₂	3, 5-Dichlor-benzylalkohol
C ₇ H ₇ NCl ₂	3, 5-Dichlor-2-toluidin
C ₇ H ₁₃ ON	ϵ -Amino- <i>n</i> -heptylsäure-lactam
C ₇ H ₁₃ ON	7-Keto-2-methyl-hexamethylenimin
C ₇ H ₁₅ O ₂ N	ϵ -Amino- <i>n</i> -heptylsäure

C ₇ H ₁₅ O ₂ N	β-Methylaminobuttersäureäthylester
C ₇ H ₁₇ NBr ₂	7-Brom- <i>n</i> -heptylamin-hydrobromid
C ₇ H ₅ O ₂ ClBr ₂	2-Chlor-4, 6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd
C ₇ H ₅ O ₂ Cl ₂ Br	2, 6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd
C ₇ H ₄ O ₂ ClBr	2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd
C ₇ H ₄ O ₂ ClBr	2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzoesäure
C ₇ H ₅ ONCl ₂	3, 5-Dichlor-benzaldoxim
C ₇ H ₅ O ₂ NCl ₂	2-Nitrobenzalchlorid
C ₇ H ₅ O ₂ NCl ₂	3-Nitrobenzalchlorid
C ₇ H ₅ O ₂ NCl ₂	4-Nitrobenzalchlorid
C ₇ H ₆ O ₂ ClBr	2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzylalkohol
C ₇ H ₁₆ O ₂ NCl	ε-Amino- <i>n</i> -heptylsäure-hydrochlorid
C ₇ H ₄ O ₂ NClBr ₂	2-Chlor-4, 6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd-oxim
C ₇ H ₅ O ₂ NClBr	2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd-oxim

C₈-Gruppe.

C ₈ H ₁₀	<i>m</i> -Xylol
C ₈ H ₈ O ₂	<i>p</i> -Oxy-acetophenon
C ₈ H ₈ O ₂	Phenylelessigsäure
C ₈ H ₈ O ₂	<i>o</i> -Toluylsäure
C ₈ H ₈ O ₂	<i>m</i> -Toluylsäure
C ₈ H ₈ O ₂	<i>p</i> -Toluylsäure
C ₈ H ₈ O ₃	Anissäure
C ₈ H ₈ O ₃	<i>p</i> -Oxyphenylelessigsäure
C ₈ H ₈ Cl ₂	2-Methyl-benzalchlorid
C ₈ H ₈ Cl ₂	3-Methyl-benzalchlorid
C ₈ H ₈ Cl ₂	4-Methyl-benzalchlorid
C ₈ H ₁₀ O	<i>i</i> -Butylalkohol
C ₈ H ₁₀ O	Xylenol (OH : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 3)
C ₈ H ₁₀ O	Xylenol (OH : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 4)
C ₈ H ₁₀ O	Xylenol (OH : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 5)
C ₈ H ₁₀ O	Xylenol (OH : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 6)
C ₈ H ₁₀ O	Xylenol (OH : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 3 : 4)
C ₈ H ₁₀ O	Xylenol (OH : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 3 : 5)
C ₈ H ₁₀ O ₂	Veratrol
C ₈ H ₁₁ N	Dimethylanilin
C ₈ H ₁₁ N	Xylidin (NH ₂ : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 3)
C ₈ H ₁₁ N	Xylidin (NH ₂ : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 4)
C ₈ H ₁₁ N	Xylidin (NH ₂ : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 5)
C ₈ H ₁₁ N	Xylidin (NH ₂ : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 2 : 6)
C ₈ H ₁₁ N	Xylidin (NH ₂ : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 3 : 4)
C ₈ H ₁₁ N	Xylidin (NH ₂ : CH ₃ : CH ₃ , 1 : 3 : 5)
C ₈ H ₁₂ O ₄	Fumarsäure-diäthylester
C ₈ H ₁₂ O ₄	Maleinsäure-diäthylester
C ₈ H ₁₆ O ₂	Caprylsäure
C ₈ H ₁₆ O ₂	Pinakonacetal
C ₈ H ₁₈ O	Octanol-1
C ₈ H ₁₈ O	Octanol-2
C ₈ H ₅ O ₂ Cl ₃	2, 4, 6-Trichlor-3-methoxy-benzaldehyd
C ₈ H ₅ O ₂ Br ₃	2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd
C ₈ H ₅ O ₂ Br ₃	2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzoesäure
C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Verbindung, erhalten aus Resorcin und Dicyan
C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Verbindung, erhalten aus Hydrochinon und Dicyan
C ₈ H ₆ O ₂ Cl ₂	2, 6-Dichlor-3-methoxy-benzaldehyd
C ₈ H ₆ O ₂ Br ₂	4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd
C ₈ H ₆ O ₂ Br ₂	4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure
C ₈ H ₇ O ₂ Cl	2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd
C ₈ H ₇ O ₂ Cl	2-Chlor-3-methoxy-benzoesäure
C ₈ H ₁₅ ON	Crotonsäure-diäthylamid
C ₈ H ₁₇ O ₂ N	β-Diäthylaminobuttersäure
C ₈ H ₅ O ₂ ClBr ₂	2-Chlor-4, 6-dibrom-3-methoxy-benzaldehyd

C₈H₅O₂Cl₂Br
C₈H₆O₂ClBr
C₈H₆O₃ClBr
C₈H₈O₂ClBr
C₈H₄O₂NCl₂Br
C₈H₂₂O₂N₄Cl₆Pt

2, 6-Dichlor-4-brom-3-methoxy-benzaldehyd
2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzaldehyd
2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzoesäure
2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzylalkohol
2, 6-Dichlor-4-brom-3-methoxy-benzaldoxim
Platinchloriddoppelsalz des β -Amino-buttersäureamids

C₉-Gruppe.

C₉H₆O₅
C₉H₆O₆
C₉H₈O₂
C₉H₁₀O₂
C₉H₁₀O₃
C₉H₁₀O₄
C₉H₁₁Br
C₉H₆O₂Cl₂
C₉H₇O₃N
C₉H₉O . N
C₉H₉O₂N
C₉H₁₁O₂N
C₉H₁₂ON₂
C₉H₁₂O₂N₂
C₉H₁₄ON₂
C₉H₆O₂Cl₂Br₂
C₉H₉ONCl₂
C₉H₉O₂N₃Co₂
C₉H₁₁ON₆Co
C₉H₁₄ONCl

6, 7, 8-Trioxycumarin
Trimellithsäure
Zimtsäure
p-Methoxyacetophenon
p-Methoxy-phenylessigsäure
i-Everninsäure
 β , *p*-Tolyl-äthylbromid
3, 5-Dichlor-zimtsäure
2-Oxy-3-acetyloxy-benzonitril
Zimtsäure-amid
2, 3-Dimethoxy-benzonitril
 β -Phenyl- β -amino-propionsäure
 β -Phenyl- β -amino-propionsäure-amid
p-Methyl-nitrosamino-phenol-äthyläther
as-p-Äthoxyphenyl-methylhydrazin
3, 5-Dichlor- α , β -dibrom-dihydro-zimtsäure
3, 5-Dichlor-2-acetoluidid
Verbindung, erhalten aus Hexacyano-kobaltisäure
prim. *n*-Propoxonium-hexacyano-kobaltiat
p-Methylamino-phenol-äthyläther-hydrochlorid

C₁₀-Gruppe.

C₁₀H₈
C₁₀H₁₄
C₁₀H₆O₈
C₁₀H₁₂O₄
C₁₀H₁₂O₄
C₁₀H₁₂O₄
C₁₀H₁₂Cl₂
C₁₀H₁₅N
C₁₀H₁₈O₄
C₁₀H₂₀O
C₁₀H₂₀O₂
C₁₀H₇BrS
C₁₀H₉O₅N₃
C₁₀H₁₁ON
C₁₀H₁₁NS
C₁₀H₁₃O₂N
C₁₀H₁₉O₃N₃
C₁₀H₂₁O₂N
C₁₀H₁₁ONS
C₁₀H₁₁O₄NS + 2 H₂O
C₁₀H₁₁O₇NS₂ + H₂O
C₁₀H₁₂O₃NS
C₁₀H₁₀O₃NCIS

Naphthalin
Cymol
Mellophansäure
i-Everninsäure-methylester
Dioxy-dimethoxy-acetophenon
Rhizoninsäure
2, 4, 6-Trimethyl-benzalchlorid
Diäthylanilin
Methyl-äthyl-malonsäure-diäthylester
1, 5-Oxidodecan
Caprinsäure
4-Brom-1-thionaphthol
5, 7-Dinitro-3, 3-dimethyl-indolinon
Zimtsäure-methylamid
3, 3-Dimethyl-2-thioindolinon
 β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure
 ε -Keto-*n*-heptylsäure-äthylester-semicarbazon
 β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester
3, 3-Dimethylindolinon-5-mercaptan
3, 3-Dimethyl-2-indolinon-5-sulfosäure
3, 3-Dimethyl-2-indolinon-5, 7-disulfosäure
3, 3-Dimethylindolinon-5-sulfonamid
3, 3-Dimethylindolinon-5-sulfochlorid

C₁₁-Gruppe.

C₁₁H₁₂O₂
C₁₁H₁₄O₄
C₁₁H₁₄O₅
C₁₁H₉BrS
C₁₁H₁₃NS
C₁₁H₁₃NS

Zimtsäure-äthylester
Rhizoninsäure-methylester
5-Oxy-3, 4, 6-trimethoxy-acetophenon
4-Brom-1-thionaphtholmethylester
3, 3-Dimethyl-indolenyl-2-methyl-thioäther
3, 3, 5-Trimethyl-2-thioindolinon

C ₁₁ H ₁₃ NS	3, 3, 6-Trimethyl-2-thioindolinon
C ₁₁ H ₁₃ NS	3, 3, 7-Trimethyl-2-thioindolinon
C ₁₁ H ₁₄ O ₅ N ₂	β -Phenyl- β -amino-propionsäure-amid-oxalat, saures
C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N	β -Phenyl- β -amino-propionsäure-äthylester
C ₁₁ H ₁₆ ON ₂	β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure-methylamid
C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₃ Co	Verbindung, erhalten aus Hexacyanokobaltisäure
C ₁₁ H ₁₃ O ₄ NS + 2 H ₂ O	1, 3, 3-Trimethyl-indolinon-sulfosäure
C ₁₁ H ₁₃ O ₄ NS + 2 H ₂ O	3, 3, 7-Trimethyl-indolinon-sulfosäure

C₁₂-Gruppe.

C ₁₂ H ₆ O ₁₂	Mellithsäure
C ₁₂ H ₈ O ₄	Isobergapten
C ₁₂ H ₁₀ O ₄	Dihydro-iso-bergapten
C ₁₂ H ₁₁ N	α -Benzylpyridin
C ₁₂ H ₁₂ O ₅	Dimethylfraxetin = 6, 7, 8-Trimethoxycumarin
C ₁₂ H ₁₂ O ₅	β -5-(4-Oxy-6-methoxy-cumaronyl)-propionsäure
C ₁₂ H ₁₂ O ₆	Diacetyl-orsellinsäure
C ₁₂ H ₁₄ O	2, 7-Dimethyl-tetralon-1
C ₁₂ H ₁₆ O ₂	γ - <i>p</i> -Tolyl- α -methyl-buttersäure
C ₁₂ H ₁₇ N	α -Benzylpiperidin
C ₁₂ H ₁₇ N	2-Phenyl-hexamethylenimin
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	α - <i>n</i> -Hexyl-adipinsäure
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Lactose
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Maltose
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Saccharose
C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₂	2, 7-Dioxynaphthalin-Dicyan
C ₁₂ H ₁₁ O ₅ Cl	Diacetyl-orsellinsäure-chlorid
C ₁₂ H ₁₆ O ₂ N ₂	β -Naphthol-Dicyan
C ₁₂ H ₁₇ ON	γ - <i>p</i> -Tolyl- α -methyl-buttersäure-amid
C ₁₂ H ₁₇ ON ₃	Dimethyl-tetralon-1-semicarbazon
C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N	β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure-äthylester
C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N	α - <i>n</i> -Hexyl-adipinsäure-halbamid
C ₁₂ H ₂₃ O ₄ N	β , β' -Imino-dibuttersäure-diäthylester
C ₁₂ H ₂₄ O ₂ N ₂	α - <i>n</i> -Hexyl-adipinsäure-amid
C ₁₂ H ₁₃ ONS	3, 3-Dimethyl-2-acetylthio-indolenin
C ₁₂ H ₁₃ O ₂ NS	3, 3-Dimethyl-indolenyl-2-thioglykolsäure
C ₁₂ H ₁₃ O ₃ NS	3, 3-Dimethyl-indolinon-5-thioglykolsäure
C ₁₂ H ₁₉ O ₂ N ₆ Co	sek. <i>n</i> -Propoxonium-hexacyano-kobaltiat

C₁₃-Gruppe.

C ₁₃ H ₁₂	Diphenylmethan
C ₁₃ H ₁₄	Sapotalin = 1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin
C ₁₃ H ₁₄	1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin
C ₁₃ H ₁₆	1, 2, 7-Trimethyl-3, 4-dihydronaphthalin
C ₁₃ H ₁₀ O ₃	2, 4-Dioxy-benzophenon
C ₁₃ H ₁₄ O	Verbindung, Naphthol, erhalten durch Dehydrierung der Amyrine
C ₁₃ H ₁₄ O ₅	β -5-(Dimethoxy-cumaronyl)-propionsäure
C ₁₃ H ₁₆ O ₄	β , <i>p</i> -Tolyläthyl-methyl-malonsäure
C ₁₃ H ₂₂ O ₆	<i>n</i> -Decan-1, 4, 4-tricarbonsäure
C ₁₃ H ₂₄ O ₄	<i>n</i> -Hexylmalonester
C ₁₃ H ₁₀ N ₂ Cl ₂	3, 5-Dichlor-benzaldehyd-phenylhydrazon
C ₁₃ H ₁₇ ON	Zimtsäure-diäthylamid
C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	5-Äthoxy-3- <i>n</i> -propyl-2-indolinon
C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	5-Äthoxy-3- <i>i</i> -propyl-2-indolinon
C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	5-Äthoxy-3-methyl-3-äthyl-2-indolinon
C ₁₃ H ₁₈ O ₂ N ₂	ε -Keto- <i>n</i> -heptylsäure-phenylhydrazon
C ₁₃ H ₁₈ O ₅ N ₂	β -Phenyl- β -methylamino-propionsäure-methylamid-oxalat, saures
C ₁₃ H ₂₀ O ₂ N ₂	Valeriansäure- <i>p</i> -äthoxy-phenylhydrazid
C ₁₃ H ₂₀ O ₂ N ₂	Methyl-äthyl-essigsäure- <i>p</i> -äthoxy-phenylhydrazid

C ₁₃ H ₁₅ O ₂ NS	3, 3, 5-Trimethyl-indolenyl-2-thioglykolsäure
C ₁₃ H ₁₅ O ₂ NS	3, 3, 7-Trimethyl-indolenyl-2-thioglykolsäure
C ₁₃ H ₁₉ O ₂ NS	N-Benzolsulfonyl-2-methyl-hexamethylenimin
C ₁₃ H ₁₉ O ₄ NS	N-Benzolsulfonyl-ε-amino- <i>n</i> -heptylsäure

C₁₄-Gruppe.

C ₁₄ H ₁₀	Anthracen
C ₁₄ H ₁₀	Tolan
C ₁₄ H ₁₂	cis-Stilben
C ₁₄ H ₁₂	trans-Stilben
C ₁₄ H ₁₄	1, 2-Diphenyläthan
C ₁₄ H ₁₆	Verbindung, erhalten durch Dehydrierung der Amyrine
C ₁₄ H ₁₄ O ₈	1, 2, 3, 4-Tetraacetoxybenzol
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	1, 2-Dodekamethylen-dicarbonsäure
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	α- <i>n</i> -Octyl-adipinsäure
C ₁₄ H ₂₈ O	1, 5-Oxido-tetradecan
C ₁₄ H ₃₀ O ₂	1, 4-Tetradecandiol
C ₁₄ H ₉ O ₃ N	2-Oxy-3-benzoyloxy-benzonitril
C ₁₄ H ₁₂ O ₆ N ₂	Pyrogallol-Dicyan
C ₁₄ H ₁₇ O ₆ N ₃	Dinitro-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinon
C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	5-Äthoxy-1-methyl-3- <i>i</i> -propyl-2-indolinon
C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	5-Äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinon
C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	N-Benzoyl-ε-amino- <i>n</i> -heptylsäure
C ₁₄ H ₂₁ O ₂ N	5-Äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinol
C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂	Methyl-äthyl-essigsäure- <i>p</i> -äthoxy-methyl-phenyl-hydrazid
C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂	<i>n</i> -Valeriansäure- <i>p</i> -äthoxy-methyl-phenyl-hydrazid
C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₂	<i>i</i> -Valeriansäure- <i>p</i> -äthoxy-methyl-phenyl-hydrazid
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ N	α- <i>n</i> -Octyl-adipinsäure-halbamid
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ N ₂	α- <i>n</i> -Octyl-adipinsäure-amid
C ₁₄ H ₁₆ O ₂ NBr	1-Phthalimido-6-brom- <i>n</i> -hexan
C ₁₄ H ₁₈ O ₂ NBr	Brom-5-äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinon
C ₁₄ H ₃₂ O ₄ N ₂ Cl ₆ Pt	ε-Amino- <i>n</i> -heptylsäure-chloroplatinat

C₁₅-Gruppe.

C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Farbstoff der gelben Dahlien
C ₁₅ H ₁₀ O ₆	Skutellarein
C ₁₅ H ₁₂ O ₄	Dimethyl-dioxy-xanthon
C ₁₅ H ₁₂ O ₈	6, 7, 8-Triacetoxy-cumarin
C ₁₅ H ₁₄ O ₉	2, 3, 4, 5-Tetraacetoxy-benzaldehyd
C ₁₅ H ₂₀ O ₄	<i>n</i> -Octyl-malonsäure-diäthylester
C ₁₅ H ₂₆ O ₆	<i>n</i> -Dodecan-1, 4, 4-tricarbonsäure
C ₁₅ H ₁₁ O ₄ Cl	Verbindung, erhalten aus Klatschmohn
C ₁₅ H ₁₆ O ₈ N ₄	<i>p</i> -Methylamino-phenol-äthyläther-pikrat
C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	N-Benzoyl-ε-amino- <i>n</i> -heptylsäure-methylester
C ₁₅ H ₁₈ O ₂ NBr	1-Phthalimido-7-brom- <i>n</i> -heptan
C ₁₅ H ₂₇ O ₃ N ₆ Co	tert. <i>n</i> -Propoxonium-hexacyano-kobaltiat

C₁₆-Gruppe.

C ₁₆ H ₆ O ₆	Phenanthren-tetracarbonsäure-dianhydrid
C ₁₆ H ₈ O ₆	Anthrachinon-1, 5-dicarbonsäure
C ₁₆ H ₁₄ O ₇	Glabratsäure
C ₁₆ H ₁₄ O ₇	Lecanorsäure
C ₁₆ H ₂₈ O ₃	Thapsiasäure-anhydrid
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	1, 12-Dodekamethylen-dicarbonsäure-dimethylester
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	Thapsiasäure
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Palmitinsäure
C ₁₆ H ₇ O ₈ N	2-Nitroanthrachinon-1, 5-dicarbonsäure
C ₁₆ H ₂₈ O ₄ Ag ₂	Silbersalz der Thapsiasäure
C ₁₆ H ₂₉ O ₄ Br	<i>n</i> -Decan-1-brom-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester

C₁₇-Gruppe.

C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Dimethyl-apigenin
C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Dimethylderivat des Farbstoffes der gelben Dahlien
C ₁₇ H ₁₄ O ₆	5, 6-Dioxy-6, 4'-dimethyloxyflavon
C ₁₇ H ₂₄ O ₄	β, p-Tolyläthyl-methyl-malonsäure-diäthylester
C ₁₇ H ₂₉ O ₄ N	n-Decan-1-cyan-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester
C ₁₇ H ₁₅ ONS	3, 3-Dimethyl-2-benzoylthioindolenin

C₁₈-Gruppe.

C ₁₈ H ₁₄ · H ₂ O	o-Xylylen-1, 8-naphthalin
C ₁₈ H ₁₀ O ₃	2-Oxy-1, 8-phthaloylnaphthalin
C ₁₈ H ₁₆ O ₆	Trimethylskutellarein
C ₁₈ H ₁₈ O ₇	Obtusensäure
C ₁₈ H ₁₈ O ₇	Ramalsäure
C ₁₈ H ₁₈ O ₇	Verbindung, erhalten aus Umbilikarsäure
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Thapsiasäure-dimethylester
C ₁₈ H ₃₆ O ₄	Dioxystearinsäure
C ₁₈ H ₃₆ O ₆	Tetraoxystearinsäure
C ₁₈ H ₁₁ O ₄ Br	1-Oxy-4-brom-2-benzoylnaphthalin-o-karbonsäure
C ₁₈ H ₃₃ O ₄ Br	n-Dodecan-1-brom-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester

C₁₉-Gruppe.

C ₁₉ H ₁₂ O ₃	2-Methoxy-1, 8-phthaloylnaphthalin
C ₁₉ H ₁₄ O ₄	β-Methoxynaphthalin-phthaloylsäure
C ₁₉ H ₁₈ O ₆	5, 7, 8, 4'-Tetramethoxy-flavon
C ₁₉ H ₁₈ O ₆	Tetramethylskutellarein
C ₁₉ H ₁₈ O ₈	Acetyl-lecanorsäure-methylester
C ₁₉ H ₁₂ O ₂ S	2-Methylmercapto-1, 8-phthaloylnaphthalin
C ₁₉ H ₁₄ O ₃ S	β-Methylmercaptonaphthalin-phthaloylsäure
C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃	Sapotalinpikrat =
C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃	1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin-pikrat
C ₁₉ H ₁₇ O ₈ N ₃	Sapotalin-styphnat =
C ₁₉ H ₁₇ O ₈ N ₃	1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin-styphnat
C ₁₉ H ₃₃ O ₄ N	n-Dodecan-1-cyan-4, 4-dicarbonsäure-diäthylester
C ₁₉ H ₁₃ O ₃ BrS	1-Methylmercapto-4-brom-2-benzoylnaphthalin-o-karbonsäure

C₂₀-Gruppe.

C ₂₀ H ₁₄	α, α'-Dinaphthyl
C ₂₀ H ₁₆	9-o-Tolyl-fluoren
C ₂₀ H ₈ O ₄	3, 4, 9, 10-Perylendichinon
C ₂₀ H ₁₀ O ₂	1, 12-Perylenchinon
C ₂₀ H ₁₀ O ₂	Perylen-3, 10-chinon
C ₂₀ H ₁₀ O ₂	Perylen-3, 9-chinon
C ₂₀ H ₁₀ Cl ₂	3, 9-Dichlorperylene
C ₂₀ H ₁₂ O	Methylen-diphenylen-phenyl-methan-keton
C ₂₀ H ₁₂ O ₂	o-Diphenylenphthalid
C ₂₀ H ₁₄ O	α, α'-Diphenyl-β, β'-benzofuran
C ₂₀ H ₁₄ O ₂	1, 2-Diphenyl-5-oxy-cumaron
C ₂₀ H ₁₄ O ₂	9-Phenylfluoren-2'-carbonsäure
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	2, 4-Dioxy-1, 3-dibenzoyl-benzol
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	4, 6-Dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₂₀ H ₁₄ N ₂	3, 10-Diaminoperylen
C ₂₀ H ₁₆ O	9-o-Tolyl-9-oxy-fluoren
C ₂₀ H ₁₆ O ₆	Pinastrinsäure
C ₂₀ H ₁₇ N	Amino-9-o-tolyl-fluoren
C ₂₀ H ₁₈ O ₄	Trimethyl-acetyl-skutellarein
C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Ölsäure-äthylester
C ₂₀ H ₃₈ O ₃	Ricinolsäure-äthylester
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	Thapsiasäure-diäthylester
C ₂₀ H ₈ O ₂ Cl ₂	Dichlor-perylen-3, 9-chinon
C ₂₀ H ₈ O ₂ Cl ₂	Dichlor-perylen-3, 10-chinon

C ₂₀ H ₈ O ₆ N ₂	Dinitro-perylen-3, 9-chinon
C ₂₀ H ₉ O ₄ N	10-Nitroperylen-3, 9-chinon
C ₂₀ H ₁₁ O ₂ N	10-Aminoperylen-3, 9-chinon
C ₂₀ H ₁₂ ON ₂	10-Aminoperylen-3, 9-chinon-monimin
C ₂₀ H ₁₂ O ₂ N ₂	Diamino-perylen-3, 9-chinon
C ₂₀ H ₁₂ O ₄ Br ₂	2, 5-Dibrom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₂₀ H ₁₃ O ₄ Br	2- (oder 5-) Brom-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₂₀ H ₁₃ O ₆ N	2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dioxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₂₀ H ₁₄ O ₅ N ₂	Dinitro-9- <i>o</i> -tolyl-9-oxyfluoren
C ₂₀ H ₁₅ O ₂ N	Nitro-9- <i>o</i> -tolyl-fluoren
C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N	Nitro-9- <i>o</i> -tolyl-9-oxyfluoren
C ₂₀ H ₁₉ O ₇ N ₃	Pikrat der Verbindung C ₁₄ H ₁₆
C ₂₀ H ₁₉ O ₇ N ₃	1, 2, 7-Trimethyl-naphthalin-trinitro- <i>m</i> -kresolat
C ₂₀ H ₁₉ O ₈ N ₃	Styphnat der Verbindung C ₁₄ H ₁₆
C ₂₀ H ₂₀ O ₆ N ₂	Zimtsäureamid-oxalat
C ₂₀ H ₂₂ O ₈ N ₄ + H ₂ O	5-Äthoxy-1, 3-dimethyl-3-äthyl-2-indolinol-pikrat
C ₂₀ H ₂₆ O ₆ N ₄	β-Phenyl-β-amino-propionsäureamid-oxalat
C ₂₀ H ₇ O ₄ NCl ₂	Nitro-dichlor-perylen-3, 10-chinon
C ₂₀ H ₁₂ O ₄ N ₂ S	10-Aminoperylen-3, 9-chinon-monimin-sulfosäure

C₂₁-Gruppe.

C ₂₁ H ₁₆ O ₂	9-Phenylfluoren-2'-carbonsäure-methylester
C ₂₁ H ₁₆ O ₈	Triacetyl-apigenin
C ₂₁ H ₁₈ O ₆	Pinastrinsäure-methyläther
C ₂₁ H ₁₈ O ₈	Acetylderivat des Farbstoffes der Leinkrautblüten = Diacetyl-dimethyl-skutellarein
C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Diacetyl-evernsäure
C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Diacetyl-lecanorsäure-methylester

C₂₂-Gruppe.

C ₂₂ H ₁₆	1, 4-Diphenyl-naphthalin
C ₂₂ H ₁₂ O ₄	3, 9-Perylen-dicarbonsäure
C ₂₂ H ₁₆ O ₃	1, 2-Diphenyl-5-acetoxy-cumaron
C ₂₂ H ₁₈ O ₂	9- <i>o</i> -Tolyl-9-acetyloxy-fluoren
C ₂₂ H ₂₀ O ₁₀	Triacetyl-glabratsäure
C ₂₂ H ₂₀ O ₁₀	Triacetyl-lecanorsäure
C ₂₂ H ₂₂ O ₉	Diacetyl-evernsäure-methylester
C ₂₂ H ₂₂ O ₉	Diacetyl-ramalsäure
C ₂₂ H ₁₀ O ₂ Cl ₂	Perylen-3, 9-dicarbonsäure-chlorid
C ₂₂ H ₁₃ O ₃ N	10-Acetylaminoperylen-3, 9-chinon
C ₂₂ H ₁₅ O ₂ N ₂	1, 4-Diphenyl-?-nitro-naphthalin

C₂₃-Gruppe.

C ₂₃ H ₁₄ O	1, 2-Benzoylen-4-phenyl-naphthalin, 2-Phenyl-3, 4-benzo-fluorenon
C ₂₃ H ₁₆ O	1, 4-Diphenyl-naphthalin-2-aldehyd
C ₂₃ H ₁₆ O ₂	1, 4-Diphenyl-naphthalin-2-carbonsäure
C ₂₃ H ₁₆ O ₂	Verbindung, erhalten aus α, α'-Diphenyl-β, β'-benzofuran und Acrolein
C ₂₃ H ₁₈ O ₁₀	Tetraacetyl-skutellarein
C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	Triacetyl-glabratsäure-methylester
C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	Triacetyl-lecanorsäure-methylester
C ₂₃ H ₂₄ O ₉	Diacetyl-ramalsäure-methylester
C ₂₃ H ₁₇ ON	1, 4-Diphenyl-naphthalin-2-aldoxim
C ₂₃ H ₂₂ O ₄ N ₂	Heptamethylen-di-phthalimid

C₂₄-Gruppe.

C ₂₄ H ₁₂ O ₂	sym. 1, 2, 3, 4-Dibenzoylen-naphthalin
C ₂₄ H ₁₄ O ₃	1, 4-Diphenylnaphthalin-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid
C ₂₄ H ₁₆ O ₄	1, 4-Diphenyl-1, 4-oxido-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid

C ₂₄ H ₁₈ O ₂	1, 4-Diphenylnaphthalin-2-carbonsäure-methylester
C ₂₄ H ₂₀ O ₁₀	Gyrophorsäure
C ₂₄ H ₁₄ O ₂ Cl ₂	3, 9-Dichlor-4, 10-diacetylperylene
C ₂₄ H ₁₄ O ₄ N ₂ Cl ₂	Dichloracetyl-diaminoperylen-3, 10-chinon

C₂₅-Gruppe.

C ₂₅ H ₂₂ O ₁₀	Umbilikarsäure
---	----------------

C₂₆-Gruppe.

C ₂₆ H ₁₈ O ₂ Cl ₂	3, 9-Dichlor-4, 10-dipropionylperylene
C ₂₆ H ₂₀ O ₄ N ₂	Dipropionyl-diaminoperylen-3, 10-chinon
C ₂₆ H ₂₀ O ₁₃ Cl . 2 H ₂ O	Verbindung, erhalten aus Klatschmohn

C₂₇-Gruppe.

C ₂₇ H ₁₈ O ₂	2, 4-Dibenzoyloxybenzophenon
C ₂₇ H ₁₈ O ₃	1, 2-Diphenyl-5-benzoyloxy-cumaron
C ₂₇ H ₂₆ O ₆	Tribenzalmannit
C ₂₇ H ₄₂ O + H ₂ O	Ergosterin
C ₂₇ H ₁₅ O ₃ N	10-Benzoylamino-perylene-3, 9-chinon
C ₂₇ H ₁₆ O ₂ N ₂	10-Benzoylamino-perylene-3, 9-chinonmonimin

C₂₈-Gruppe.

C ₂₈ H ₂₂ O ₂ Cl ₂	3, 9-Dichlor-4, 10-dibutyrylperylene
C ₂₈ H ₂₄ O ₄ N ₂	Dibutyryl-diaminoperylen-3, 10-chinon

C₂₉-Gruppe.

C ₂₉ H ₂₀	1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluoren
C ₂₉ H ₁₈ O	1, 4-Diphenyl-2, 3-benzofluoren
C ₂₉ H ₃₀ O ₁₀	Trimethyl-umbilikarsäure-methylester

C₃₀-Gruppe.

C ₃₀ H ₆₂	Verbindung, isoliert aus der Flechte Alectoria ochroleuca Ehrh.
C ₃₀ H ₄₆ O ₃	α -Elemonsäure
C ₃₀ H ₄₆ O ₃	Verbindung, erhalten aus α -Elemolsäure
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	α -Elemolsäure
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Dihydro- α -elemonsäure
C ₃₀ H ₅₀ O ₃	Dihydro- α -elemolsäure
C ₃₀ H ₂₈ O ₄ N ₂	Di- <i>i</i> -valeryl-diaminoperylen-3, 10-chinon
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Br	Brom- α -elemonsäure
C ₃₀ H ₄₆ O ₃ Br ₂	Dibrom- α -elemonsäure
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ N	α -Elemonsäure-oxim
C ₃₀ H ₄₇ O ₃ Br	Brom- α -elemolsäure
C ₃₀ H ₄₈ O ₃ Br ₂	Dibrom- α -elemolsäure
C ₃₀ H ₄₉ O ₃ N	Dihydro- α -elemonsäure-oxim
C ₃₀ H ₄₉ O ₃ Br	Bromhydro- α -elemolsäure

C₃₁-Gruppe.

C ₃₁ H ₆₄	Hentriakontan
C ₃₁ H ₂₄ O ₂	1, 2, 4-Triphenylnaphthalin-3-carbonsäure-äthylester
C ₃₁ H ₂₈ O ₁₃	Triacetyl-umbilikarsäure
C ₃₁ H ₅₀ O ₄	α -Elemonsäure-methyläther
C ₃₁ H ₅₂ O ₄	α -Elemolsäure-methyläther
C ₃₁ H ₅₂ O ₄ N	α -Elemonsäure-methyläther-oxim

C₃₂-Gruppe.

C ₃₂ H ₁₈ O ₄	Di-phenoxy-perylene-3, 10-chinon
C ₃₂ H ₂₈ O ₁₄	Tetraacetyl-gyrophorsäure
C ₃₂ H ₃₀ O ₁₃	Triacetyl-umbilikarsäure-methylester
C ₃₂ H ₅₀ O ₄	Acetyl- α -elemolsäure
C ₃₂ H ₁₆ O ₄ Cl ₂	Di-(<i>p</i> -chlorphenoxy-)perylene-3, 10-chinon
C ₃₂ H ₂₄ O ₆ N	2, 3-Dioynaphthalin-Dicyan

C₃₃-Gruppe.

C ₃₃ H ₃₀ O ₁₄	Tetraacetyl-gyrophorsäure-methylester
C ₃₃ H ₃₄ O ₅	Acetyl- α -elemolsäure-methyläther

C₃₄-Gruppe.

C ₃₄ H ₁₆ O ₄	Dioxy- <i>i</i> -violanthron
C ₃₄ H ₁₈ O ₂	3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylene
C ₃₄ H ₂₀ O ₃	1-Oxy-dibenzoyl-perylene
C ₃₄ H ₂₂ O ₂	ang. <i>m</i> -Benzotetraphenyl-difurfuran
C ₃₄ H ₂₂ O ₂	lin. <i>m</i> -Benzotetraphenyl-difurfuran
C ₃₄ H ₂₂ O ₆	4, 6-Dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₃₄ H ₁₆ O ₆ N ₂	Dinitro-3 (CO), 4-benzoylen-9-benzoyl-perylene
C ₃₄ H ₁₈ ON ₂	3 (CO), 4-Benzoylen-C-phenyl-9, 10 (N)-prrolenino-perylene
C ₃₄ H ₁₈ O ₂ Cl ₂	3, 9-Dichlor-4, 10-dibenzoylperylene
C ₃₄ H ₁₈ O ₂ Br ₂	3, 9-Dibrom-4, 10-dibenzoylperylene
C ₃₄ H ₁₈ O ₄ Cl ₂	Dichlorperylene-3, 10-hydrochinon-dibenzoat
C ₃₄ H ₁₈ O ₁₀ N ₄	Tetranitro-lin., <i>m</i> -benzotetraphenyl-difurfuran
C ₃₄ H ₂₀ O ₂ Br ₂	<i>ms</i> -Dibrom-lin., <i>m</i> -benzotetraphenyl-difurfuran
C ₃₄ H ₂₀ O ₆ Br ₂	2, 5-Dibrom-4, 6-dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₃₄ H ₂₁ O ₄ N	10-Aminoperylen-3, 9-hydrochinon-dibenzoat
C ₃₄ H ₂₁ O ₄ N	<i>ms</i> -Nitro-lin., <i>m</i> -benzotetraphenyl-difurfuran
C ₃₄ H ₂₁ O ₈ N	2- (oder 5-) Nitro-4, 6-dibenzoyloxy-1, 3-dibenzoylbenzol
C ₃₄ H ₂₂ O ₃ N ₂	10-Aminoperylen-3, 9-hydrochinon-monimin-dibenzoat
C ₃₄ H ₂₂ O ₄ N ₂	Diamino-perylene-3, 10-hydrochinon-dibenzoat
C ₃₄ H ₂₃ O ₂ 'N	<i>ms</i> -Amino-lin., <i>m</i> -benzotetraphenyl-difurfuran
C ₃₄ H ₂₄ O ₆ N ₄	2, 3-Dioxynaphthalin-Dicyan
C ₃₄ H ₂₀ O ₃ N ₂ Br ₂	10-Aminoperylen-3, 9-hydrochinon-monimin-dibrombenzoat

C₃₆-Gruppe.

C ₃₆ H ₂₄ O ₄ N ₂	Diphenylacetyl-diaminoperylen-3, 10-chinon
---	--

C₃₈-Gruppe.

C ₃₈ H ₃₀	<i>p</i> -Benzhydryl-tetraphenylmethan
---------------------------------	--

C₄₀-Gruppe.

C ₄₀ H ₂₀ O ₃	Verbindung, erhalten aus Dichlor-perylene-3, 10-chinon und β -Naphthol
--	--

C₄₁-Gruppe.

C ₄₁ H ₂₅ O ₅ N	10-Benzoylaminoperylen-3, 9-hydrochinon-dibenzoat
C ₄₁ H ₂₆ O ₄ N ₂	10-Benzoylaminoperylen-3, 9-hydrochinon-monimin-dibenzoat

C₄₆-Gruppe.

C ₄₆ H ₃₂ O ₂	3, 9-Di-(diphenyl-oxymethyl)-perylene
--	---------------------------------------

C₄₈-Gruppe.

C ₄₈ H ₃₀ O ₆ N ₂	Dibenzoyl-diamino-perylene-3, 10-hydrochinon-dibenzoat
---	--

**Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie
der Wissenschaften in Wien 1933:**

19., 26. Oktober; 2., 9., 16., 23., 30. November; 7., 14. Dezember.

**Glas- und keramische Filter im Laboratorium für
Filtration, Gasverteilung, Dialyse, Extraktion**

Von Dr.-Ing. **Paul Prausnitz**, Wissenschaftlicher Mitarbeiter des
Jenaer Glaswerkes Schott und Gen., Jena.

VIII, 193 Seiten mit 199 Abbildungen im Text. Preis RM 11.—,
Lw. RM 11.80.

Die keramischen und Glasfilter sind zu einem wichtigen Hilfsmittel des chemischen Laboratoriums geworden. Ihre Anwendungsmöglichkeiten sind außerordentlich vielseitig. Sie ersparen nicht nur Arbeitszeit und Material, sondern gestatten in vielen Fällen die Lösung von Aufgaben, die mit anderen Hilfsmitteln nicht möglich sind. Der Verfasser, der selbst an der Durchbildung dieser Filter erheblich beteiligt war, bespricht im vorliegenden Buche an Hand eigener Erfahrungen, vieler wissenschaftlichen Literatur und von direkten Mitteilungen von Laboratorien im Zusammenhang diese vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, die sich auf alle Zweige der reinen und angewandten Chemie erstrecken. Das Buch ist für alle Zweige der chemischen Forschung, Analyse und Industrie von größter Bedeutung, da es neue Wege weist und Arbeitskraft und Arbeitszeit zu sparen ermöglicht.

Aus dem Inhalt: 1. Beschreibung und Eigenschaften der keramischen und der Glasfilter. 2. Arbeitsmethoden bei der Filtration. Trennung der Phasen flüssig-fest. (Anwendung auf folgenden Gebieten: Analytische Chemie, Mikroanalyse, Düngemittel, Landwirtschaft, Metalle, Zucker, Fette, Öle, Mineralöle, Apotheke, Nahrungsmittel, Zellulose, Holz, Kunstseide, Gerbstoffe, Haushalt.) 3. Arbeitsmethoden mit Glas- und Quarzfiltern bei der Behandlung von Gasen. 4. Glasfilter als Diaphragmen in Flüssigkeiten. 5. Glasfilter für die Extraktion.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

**Physikalische Zeitschrift
der Sowjetunion**

Herausgegeben vom **Volkskommissariat für Schwerindustrie**

Die „Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion“ erscheint monatlich in der Stärke von 6 bis 10 Druckbogen. Bezugspreis für 1 Jahr RM 30.—, für 1/2 Jahr RM 15.—. *Bestellungen* (mit Ausnahme solcher aus USSR. und USA.) vermittelt die

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

DER CHEMIE-INGENIEUR

Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden
in chemischen und verwandten Industriebetrieben
herausgegeben von

Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen u. Prof. Dr. M. Jakob, Berlin
Mit einem Geleitwort v. Geheimrat Prof. Dr. F. Haber, Berlin

I. Physikalische Arbeitsprozesse des Betriebes

- Teil 1: **Hydrodynamische Materialbewegung. Wärmeschutz und Wärmeaustausch.** Bearbeitet von Prof. Dr. M. Jakob und Regierungsrat Dr. S. Erk. 1933. XIX, 539 Seiten mit 287 Abb. Preis RM. 52.—, Lw. RM. 54.—
- Teil 2: **Mechanische Materialtrennung.** Zerkleinerung / Materialtrennung unter Ausnutzung der Schwerkraft / Filtration / Zentrifugieren / Entstaubung. Bearbeitet von Ziv.-Ing. C. Naske, Prof. H. Madel, Dr. W. Siegel. 1933. X, 385 Seiten mit 225 Abb. Preis RM. 36.—, Lw. RM. 38.—
- Teil 3: **Thermisch-mechanische Materialtrennung.** Verdampfung / Destillation / Rektifikation / Adsorption / Kristallisation. Bearbeitet von Regierungsrat Dr. S. Erk, Priv.-Doz. Dr. E. Kirschbaum, Priv.-Doz. Dr. H. Hausen, Dr. P. Mautner, Prof. Dr. E. Bierbrauer, Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor Dr. Banthien. 1933, X, 337 Seiten mit 155 Abb. Preis RM. 30.—, Lw. RM. 31.50
- Teil 4: **Elektrische und magnetische Materialtrennung und Materialvereinigung.** Elektroendosmose / Elektrische Gasreinigung / Magnetische Verfahren / Mischen / Sintern / Brikettieren. Bearbeitet von Dr. J. Reitstötter, Dr. P. H. Prausnitz, Prof. Dr. R. Ladenburg, Dr. G. Stein, Prof. Dr. P. A. Thiessen, Prof. Dr. Merkel. Etwa 200 Seiten. **Erscheint Ende 1933**

II. Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebes

- Teil 1: **Kontroll- und Reguliereinrichtungen. Allgemeines und Gemeinsames.** Bearbeitet von Dr. P. Gmelin und Dr. J. Krönert. 1932. X, 208 Seiten mit 229 Abb. Preis RM. 17.—, Lw. RM. 18.60
- Teil 2: **Mengenmessungen im Betriebe.** Bearbeitet von Dr. R. Witte und Dr. E. Padelt. 1933. X, 274 Seiten mit 226 Abb. Preis RM. 26.—, Lw. RM. 27.60
- Teil 3: **Messung von Zustandsgrößen im Betriebe.** Bearbeitet von Regierungsrat Dr. H. Ebert, Prof. Dr. Hencky, Dr. H. Größ, Dr. J. Krönert, Dr. H. Burbach. Etwa 200 Seiten. **Erscheint demnächst**
- Teil 4: **Physikalisch-chemische Analyse im Betriebe.** Bearbeitet von Dr. P. Gmelin, Dr. J. Krönert, Dr. H. Größ, Dr. H. Sauer. 1933. XIII, 388 Seiten mit 224 Abb. Preis RM. 36.—, Lw. RM. 38.—

*Bei Bezug des Gesamtwerkes wird ein Subskriptionsrabatt von 10 %
gewährt*

Verlangen Sie, bitte, den ausführlichen Prospekt!

G

R

en
en

in
in

e-
at
,

ag
en
el,
,

e-
et
n,
r,
X,

er-
a-
et
n-
el.

S

n-
2.

te
is

e-
r.
st
r.
ll,

%